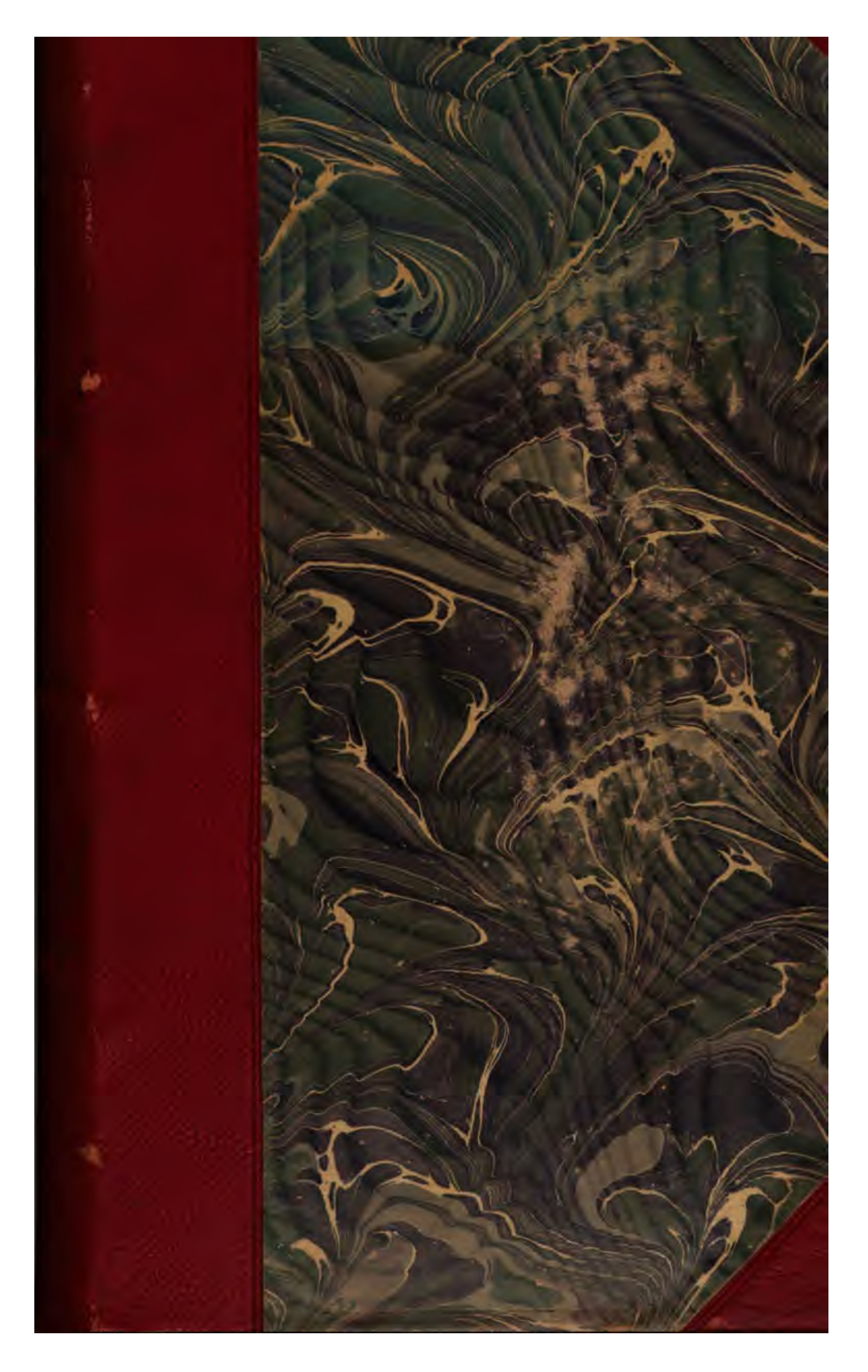



SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS





AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE.

ZWEITE VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1887.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Ueber die Art und Weise, in welcher heutzutage die pharmaceutische Chemie darzustellen und abzuhandeln ist, gehen die Meinungen der Fachgenossen sowohl in theoretischer, als auch in praktischer Beziehung weit aus einander. Während nach der Ansicht der Einen es erforderlich ist, die pharmaceutische Chemie stets im engen Zusammenhange mit der allgemeinen Chemie vorzutragen, genügt es nach der Meinung Anderer, die pharmaceutisch wichtigen Präparate aus der grossen Zahl von chemischen Verbindungen herauszugreifen und dieselben ohne weiteren systematischen Zusammenhang abzuhandeln.

In dem vorliegenden Buche ist die Aufgabe der pharmaceutischen Chemie in dem ersteren Sinne aufgefasst. Die moderne Chemie, selbst auch in ihrer Anwendung auf rein praktischem Gebiete, lässt sich nicht auf die Zusammenstellung einer grösseren oder kleineren Anzahl von lediglich praktisch verwendbaren Thatsachen beschränken, da ohne Berücksichtigung der Theorie und ohne Beobachtung des causalen Zusammenhanges, in welchem die einzelnen Verbindungen mit einander stehen, ein richtiges Verständniss des Gegenstandes von dem Anfänger und weniger Geübten nur in seltenen Fällen erzielt wird. Aus letzterem Grunde ist in dem vorliegenden Werke die pharmaceutische Chemie als allgemeine Chemie behandelt, in welcher das pharmaceutisch Wichtige besonders in den Vordergrund tritt und eine eingehende Behandlung erfährt, während alles Uebrige, was nicht den systematischen Zusammenhang bedingt, entweder nur in gedrängter Kürze erwähnt, oder gänzlich in Wegfall gekommen ist.

Da die Auswahl der zu arzneilichen Zwecken verwendeten Elemente und chemischen Verbindungen nicht an bestimmte Regeln und Gesetze geknüpft ist, so liegt es in der Natur der Sache, dass das in

Gestalt der pharmaceutischen Chemie abzuhandelnde chemische Gebiet sich nicht mit Strenge nach der einen oder anderen Seite abgrenzen lässt, dass daher auch in dem vorliegenden Werke, welches es sich zur Aufgabe gemacht hat, jenes Gebiet eingehend zu behandeln, bei der Auswahl des Stoffes häufig rein praktische Gesichtspunkte als maassgebend erscheinen mussten.

Ich war bemüht, in diesem ausführlichen Lehrbuche der pharmaceutischen Chemie auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung ein Werk zu schaffen, welches dem angehenden Pharmaceuten als Anhalt bei dem privaten und akademischen Studium, dem praktischen Apotheker und Chemiker als Führer und Rathgeber bei den chemischen Arbeiten dienen kann. Um diesen Zweck zu erreichen, war es mein Bestreben, nicht nur alle die Präparate eingehend zu besprechen, welche eine Anwendung zu Heilzwecken gefunden haben, sondern denselben in gedrängter Kürze auch noch eine Erörterung der Eigenschaften etc. von alle den Körpern hinzuzufügen, die, obschon sie nicht speciell der Pharmacie angehören, doch häufig das Wissen und die Thätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen.

In diesem vorliegenden anorganischen Theile sind zunächst die allgemeinen physikalischen und chemischen Beziehungen der Körper in kurzer, übersichtlicher Weise zusammengestellt, um einestheils den studirenden Pharmaceuten in die Lehren der modernen Chemie einzuführen, anderentheils aber auch, um dem praktischen Apotheker den Uebergang von den älteren wissenschaftlichen Anschauungen hierzu zu erleichtern. Hieran reiht sich alsdann die Besprechung der Elemente, welche gewöhnlich zur Gruppe der Metalloide gezählt zu werden pflegen, und an diese die der Metalle.

Bei der Besprechung der einzelnen Elemente ist unter Berücksichtigung der natürlichen Gruppirung ein möglichst gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst das Geschichtliche, sodann das Vorkommen, weiter die Methoden der Darstellung, die Eigenschaften, die Erkennung und schliesslich die Prüfung und Werthschätzung derselben erörtert wurde.

Bei den wichtigsten Elementen und Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch die der quantitativen

Bestimmung behandelt, wobei den maassanalytischen Bestimmungsmethoden, in Anbetracht der Wichtigkeit, welche dieselben auch für die pharmaceutische Praxis erlangt haben, eine detaillirte Berücksichtigung, und im Interesse des Anfängers und weniger Geübten meist auch eine Erläuterung durch Beispiele zu Theil geworden ist. Auch von den forensisch-chemischen Arbeiten haben in dem vorliegenden Werke diejenigen eine Besprechung gefunden, welche häufiger in der Praxis zur Ausführung gelangen.

Von den Darstellungsmethoden der einzelnen Präparate sind besonders eingehend die in dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium verwendbaren besprochen und meist durch Abbildungen erläutert, während die technischen Gewinnungsweisen in mehr gedrängter Kürze erörtert sind. An die Beschreibung der Darstellungsmethoden reiht sich die Erörterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften und an diese eine eingehende Besprechung der Methoden der Prüfung und Werthschätzung der einzelnen Präparate.

Bei den wichtigeren Verbindungen findet sich neben der Angabe der gebräuchlicheren Synonima und der procentischen Zusammensetzung, auch stets eine Erörterung der Löslichkeitsverhältnisse derselben bei verschiedenen Temperaturen, sowie eine Tabelle der specifischen Gewichte, welche die Lösungen der einzelnen Körper bei verschiedener Concentration besitzen.

Zur Erzielung einer grösseren Uebersichtlichkeit, sind in dem Texte die Beschreibungen der Darstellungsweisen, der Prüfungsmethoden, der Verfahren des qualitativen, quantitativen und forensisch-chemischen Nachweises, sowie die Angaben über das pharmaceutisch weniger Wichtige durch kleineren Druck markirt worden.

Und so übergebe ich denn das Buch der Oeffentlichkeit. Möge dasselbe bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurtheilung finden, und möge es trotz mancher Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, der Pharmacie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Halle a. S., im December 1879.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Der Umstand, dass die erste, sehr starke Auflage dieses Lehrbuches innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Zeit vergriffen ist, darf wohl als ein Beweis dafür angesehen werden, dass durch das Erscheinen desselben eine Lücke in der pharmaceutisch-chemischen Literatur, wenigstens zum Theil, ausgefüllt wurde. In gleicher Weise kann vielleicht die wohlwollende Aufnahme, deren sich das Werk bei den Herren Fachgenossen zu erfreuen hatte, als ein günstiges Zeichen dafür gelten, dass der Gesichtspunkt, von dem aus ich bestrebt bin, die Aufgabe der pharmaceutischen Chemie bei dem Unterrichte zur Geltung und in dem vorliegenden Werke zum Ausdruck zu bringen, im Allgemeinen ein richtiger ist. Es schien mir daher kaum ein Grund vorzuliegen, bei der Bearbeitung dieser zweiten Auflage principielle Aenderungen an dem Plane vorzunehmen, welcher der ersten Auflage als Basis diente. Dagegen war ich bemüht, sowohl die neuen Errungenschaften auf dem Gebiete der theoretischen Chemie gebührend zu berücksichtigen, als auch mein Augenmerk zu richten auf praktische Neuerungen und Verbesserungen, welche durch die Technik, das Erscheinen der *Pharmacopoea germanica, Ed. II*, sowie durch die Publicationen der Pharmacopoe-Commission auf dem Gebiete der pharmaceutischen Chemie eingetreten, bezüglich angebahnt sind.

Geleitet von dem Streben, das Werk nach Theorie und Praxis auf den neuesten Standpunkt der Wissenschaft zu stellen, sind die Fehler und Mängel der ersten Auflage nach Möglichkeit beseitigt

und ist hierdurch hoffentlich die Brauchbarkeit des Ganzen erhöht worden.

In der Nomenclatur hat insofern eine kleine Aenderung stattgefunden, als die Bezeichnungen „Sulfat, Nitrat, Phosphat etc." gleichmässig an Stelle der Ausdrücke „schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures Salz etc." getreten sind.

Herrn Dr. Alfred Henschke bin ich für freundliche Mitwirkung bei der Correctur des Druckes zu bestem Danke verpflichtet.

Möge auch die zweite Auflage dieses Buches bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurtheilung finden, und möge sie, trotz mancher Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, der Pharmacie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Pharmaceutisch-chemisches Institut der
Universität Marburg,
Juli 1887.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNISS.

I. Allgemeiner Theil.

II. Specieller Theil.

I.

ALLGEMEINER THEIL.

A. Einleitung.

Die Veränderungen, welche die in der Natur vorkommenden Körper erleiden, wenn sie mit einander in Berührung gebracht werden, können sehr verschiedenartige sein. Die Körper erhalten entweder nur vorübergehend andere Eigenschaften, ohne dass sich die stoffliche Zusammensetzung derselben dabei irgendwie wesentlich ändert, — also nur der Zustand des Stoffes eine Veränderung erleidet, — oder die Veränderungen sind tiefer greifender Natur, indem der Stoff an sich, woraus der betreffende Körper besteht, eine äussere und innere Umwandlung erfährt, — somit die Bildung eines Körpers mit vollständig neuen Eigenschaften veranlasst wird. Die Veränderungen des Zustandes eines Körpers, bei denen der Stoff, die Materie desselben an sich, keine Umwandlung erleidet, gehören in das Gebiet der Physik, die Veränderungen, welche auf einer tiefer greifenden Umgestaltung, einer stofflichen Metamorphose beruhen, dagegen in das Gebiet der Chemie.

Einige Beispiele mögen diese Unterschiede zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen noch etwas mehr veranschaulichen.

Bringt man ein Stück metallischen Eisens in Berührung mit einem Magneten, so wird ersterem die Fähigkeit ertheilt, kleine Eisentheilchen anzuziehen — es ist magnetisch geworden. Durch diese Veränderung des Zustandes hat jenes Eisenstück stofflich keinerlei Umwandlung erlitten, es ist metallisches Eisen geblieben, welches in seinen sonstigen Eigenschaften sich nicht im Mindesten vom gewöhnlichen Eisen unterscheidet. Lässt man dagegen ein Stück Eisen längere Zeit an feuchter Luft liegen, so überzieht es sich allmälig mit einer rothbraunen Schicht — es rostet. Jener Rost ist kein metallisches Eisen mehr; letzteres hat vielmehr durch die Einwirkung der feuchten Atmosphäre eine tief eingreifende Veränderung, eine stoffliche Metamorphose erlitten. Jene erste Veränderung, welche das Eisen durch die Berührung mit dem Magneten erlitt, die, wie die Erfahrung lehrt, nur eine vorübergehende ist, bezeichnet

man als eine physikalische, letztere dagegen, die eine dauernde Umwandlung der Eisenmaterie ist, als eine chemische.

Ein weiteres anschauliches Beispiel liefert in letzterer Beziehung das Wasser. Setzt man dasselbe einer Temperatur unter 0^0 aus, so erstarrt es zu einer festen, krystallinischen Masse, — es gefriert; erhitzt man es dagegen auf 100^0, so verwandelt es sich in Dampf, — es siedet. So verschieden auch das Eis und der Wasserdampf in ihren Eigenschaften von dem gewöhnlichen, flüssigen Wasser erscheinen, so unterscheiden sie sich von letzterem doch nur durch den momentanen, vorübergehenden Zustand, da die Veränderungen, welche das Wasser unter obigen Bedingungen erlitt, nur physikalische sind. Eis und Wasserdampf sind ihrer Natur nach unverändertes Wasser, beide lassen sich daher mit Leichtigkeit in den früheren, normalen Zustand zurückführen, und zwar durch eine Erhöhung, beziehungsweise durch eine Erniedrigung der Temperatur.

Leitet man dagegen Wasserdampf durch ein glühendes, mit metallischem Eisen angefülltes Rohr, so erleidet das Wasser eine stoffliche Umwandlung. Man beobachtet hierbei zwar den Austritt eines gasförmigen Körpers, jedoch besitzt derselbe vollständig veränderte Eigenschaften, — er ist brennbar und lässt sich durch Abkühlung nicht mehr in Wasser zurückverwandeln. Es ist ein vollständig neuer, von dem früheren total verschiedener Körper — Wasserstoff — erzeugt worden; das Wasser hat somit eine chemische Veränderung erlitten. Auch jenes zum Glühen erhitzte Eisen, über welches das dampfförmige Wasser geleitet wurde, hat sich stofflich verändert; es ist durch den anderen Bestandtheil des Wassers — den Sauerstoff — theilweise in eine schwarzbraune, pulverige Masse — Eisenoxyduloxyd — verwandelt worden. Das Wasser hatte somit durch Abkühlung einerseits und durch Erhitzen andererseits nur eine vorübergehende, eine Zustandsänderung erfahren; jene Erscheinungen waren daher physikalischer Natur. Die letzteren, tief eingreifenden Umwandlungen, welche die Materie des Wassers an sich durch das glühende Eisen erlitt, sind als chemische zu bezeichnen.

Die Chemie ist daher der Theil der Naturlehre, welcher sich mit der Erforschung der stofflichen Metamorphosen der Körper beschäftigt, die Physik dagegen der Theil der Naturlehre, welcher sich das Studium der verschiedenen Zustände der stofflich unveränderten Körper zur Aufgabe macht.

Die Zahl der Naturerscheinungen, welche auf chemischer Grundlage basirt, ist eine ungemein grosse. Schon ein Blick in unsere Umgebung genügt, um dem aufmerksamen Beobachter ein Bild von der ausserordentlichen Ausdehnung des chemischen Gebietes zu geben, um ihn zu überzeugen von der Wichtigkeit dieses Zweiges der Naturwissenschaft. Denn, beruht nicht der Lebensprocess des Thieres und der Pflanze, der Stoffwechsel und das damit in engster Beziehung stehende Gedeihen und Wohlbefinden der Organismen auf chemischen Principien; sind es nicht zum grössten Theil chemische Processe, durch welche unsere Erde im Laufe der Jahrtausende ihre gegenwärtige Gestalt allmälig angenommen und durch die sie ihre Fruchtbarkeit und Culturfähigkeit erlangt hat und stets bewahrt? Jene grossartigen Processe, welche wir als Gährung, Fäulniss und Verwesung bezeichnen, jener Kreislauf des Kohlenstoffs, welcher sich zum Segen der Vegetation und der Thierwelt regel-

mässig in der Natur vollzieht, jene Erscheinungen, die wir einfach als Verbrennung bezeichnen, finden nur eine Erklärung durch die Chemie. Mit dem Aufschwunge der Chemie steht das Emporblühen eines beträchtlichen Theiles der Gewerbe, der Industrie in unmittelbarster Beziehung, mit ihrer Entfaltung erhielten Pharmacie, Technik, Landwirthschaft etc. eine wichtige, unentbehrliche Stütze.

Bei einer derartigen Ausdehnung und Vielseitigkeit des chemischen Gebietes musste sich naturgemäss die Nothwendigkeit einer Theilung desselben, je nach den Zwecken, die bei dem Studium der stofflichen Veränderungen der Körper verfolgt werden, fühlbar machen. Man unterscheidet daher zunächst zwischen allgemeiner oder theoretischer Chemie und zwischen praktischer oder angewandter Chemie. Während erstere das Gesammtgebiet des chemischen Wissens umfasst, die Eigenschaften der Körper und das Verhalten derselben gegen einander erörtert und auf Gesetze zurückzuführen sucht, ohne jedoch dabei Rücksicht zu nehmen auf die Anwendung der hierbei erzielten Resultate, ist gerade die Aufgabe der praktischen oder angewandten Chemie die, dass sie die theoretischen Forschungen auf anderen Gebieten praktisch zu verwerthen sucht. Je nach der Art des wissenschaftlichen oder praktischen Gebietes, auf welchem die Chemie zur Anwendung gelangt, zerfällt die praktische oder angewandte Chemie weiter in physiologische Chemie, wenn sie sich mit dem Studium der chemischen Vorgänge im Organismus des Thieres oder der Pflanze beschäftigt; in Agriculturchemie, in mineralogische, physikalische, analytische, technische, pharmaceutische Chemie, je nachdem sie eine Anwendung als Hülfswissenschaft auf dem Gebiete der Landwirthschaft, der Mineralogie, der Physik, der Analyse, der Technik oder der Pharmacie findet.

Man wird daher unter pharmaceutischer Chemie, die den speciellen Gegenstand des vorliegenden Buches bilden soll, die Chemie in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmacie zu verstehen haben, deren Aufgabe es somit sein wird, die Körper, welche entweder direct oder indirect eine Anwendung zu Heilzwecken finden, in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten näher zu charakterisiren, sowie die Darstellungs- und Prüfungsmethoden derselben einer eingehenderen Besprechung zu unterwerfen. Wenn ferner hierbei zwischen einem anorganischen und einem organischen Theile der Chemie unterschieden wird, so ist eine derartige Theilung eine ziemlich willkürliche, die jedoch im Interesse der Uebersichtlichkeit und zur Erleichterung des Studiums geboten erscheint.

In dem organischen Theile dieses Buches werden, da die Zahl der Verbindungen des Kohlenstoffes eine ausserordentlich grosse ist, nur diese, mit traditioneller Ausnahme des Kohlenstoffes selbst und der wenigen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben, eine eingehende Betrachtung finden, wogegen in dem vorliegenden anorga-

nischen Theile die übrigen bis jetzt bekannten einfachen Körper und die sich davon ableitenden Verbindungen eine nähere Erörterung erfahren sollen.

Natur der Materie.

(Atomistische Hypothese.)

Die Natur und die Constitution der Materie ist von den frühesten Zeiten an der Gegenstand häufiger Discussionen gewesen, ohne dass man jedoch bisher diese so oft ventilirte Frage über den Bereich der Hypothese hinaus gehoben hat[1]. Die gegenwärtig fast allgemein adoptirte Ansicht, welche am besten Rechenschaft giebt über die physikalischen und chemischen Veränderungen der Körper, ist die, dass man die Materie ansieht als eine Aneinanderlagerung ausserordentlich vieler und ausserordentlich kleiner, räumlich von einander getrennter Theilchen. Ist aber die Materie als ein solches Conglomerat kleiner Massentheilchen zu betrachten, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass man sie auch hierin zerlegen, sie theilen kann. In der That lehrt die Erfahrung, dass alle Körper theilbar sind, d. h. dass alle Körper sich mechanisch in immer kleinere und kleinere Partikelchen zerlegen lassen. Es drängt sich hierbei die Frage auf: lassen sich jene Theilungen bis in die Unendlichkeit fortsetzen, oder sind wir genöthigt, hierfür eine Grenze anzunehmen, über die hinaus eine gleichmässige Zerlegung nicht mehr möglich ist? Hierüber belehrt uns ein näheres Studium der Naturkörper; so weit die Erfahrung reicht, geht die Theilbarkeit derselben wohl über die Grenzen sinnlicher Wahrnehmung hinaus, jedoch nicht bis in die Unendlichkeit. Die Theilbarkeit der Materie ist eine begrenzte. Diese letzten, physikalisch nicht mehr weiter theilbaren Massentheilchen, aus denen wir uns die Materie bestehend denken, bezeichnet man als Molecüle, abgeleitet von *molecula*, dem Diminutivum von *moles*, die Masse.

Der Raum, welchen die Materie einnimmt, ist somit angefüllt von Molecülen. Dieselben sind jedoch nicht unmittelbar, nicht stetig, d. h. ohne jeden Zwischenraum an einander gelagert, sondern sie sind als räumlich von einander getrennt zu betrachten. Es ist somit die Materie kein absolut solides Ganze, sondern dursetzt von einer grossen Anzahl unendlich kleiner Zwischenräume — von Molecül- oder Molecularzwischenräumen —, welche die einzelnen Massentheilchen — Molecüle — von einander trennen.

---

[1] Leucippus (500 v. Chr.) scheint der erste gewesen zu sein, welcher in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und ihrem Wesen nach verschiedene, kleinste Theilchen annahm, eine Ansicht, welche später besonders durch Epicur (345 bis 274 v. Chr.), der diese kleinsten Theilchen als Atome bezeichnete, weiter ausgebildet wurde. Die factische Begründung dieser Hypothese geschah erst durch Dalton (1804) auf Grund des Gesetzes der constanten oder multiplen Proportionen (s. dort).

Schon die Betrachtung einer Reihe von physikalischen Phänomenen — der verschiedenen Aggregatzustände eines und desselben Körpers; des eigenthümlichen Einflusses, welchen die Wärme auf die Körper ausübt —, macht eine derartige Annahme über die Natur der Körper unumgänglich nothwendig. Erwärmen wir z. B. ein Stück Eisen, so beobachten wir, dass sich sein Volum vergrössert; es dehnt sich aus unter dem Einflusse der Wärme. Das Umgekehrte tritt ein, wenn die Temperatur desselben erniedrigt wird; das Volum verkleinert sich, es zieht sich zusammen. Worauf beruht diese Ausdehnung, beziehungsweise Zusammenziehung des Eisens? Sicherlich nicht auf einer Ausdehnung, bezüglich Zusammenziehung der Eisenmolecüle selbst, sondern nur auf einer Vergrösserung oder Verkleinerung der zwischen diesen kleinsten Massentheilchen befindlichen Zwischenräume. Die Molecüle haben somit unter dem Einfluss der Wärme das Bestreben, sich von einander zu entfernen, und umgekehrt bei Temperaturerniedrigung, sich einander zu nähern. Wenn man also annimmt, dass die einzelnen Molecüle eines Körpers durch eine gewisse Kraft — Molecularanziehung, Cohäsion — zusammengehalten werden, so muss die Wärme in ihrem Einflusse in directem Gegensatze hierzu stehen, indem sie die zwischen den Molecülen thätige Anziehungskraft vermindert oder theilweise aufhebt, und in Folge dessen die Molecularzwischenräume grösser macht. Es besteht daher das Wesen der Ausdehnung eines Körpers durch Wärme nur in der Erweiterung der zwischen den einzelnen Molecülen befindlichen Räume, nicht etwa in einer Ausdehnung der Molecüle selbst, ebenso wie die durch Temperaturerniedrigung bedingte Volumverminderung nur auf eine Zusammenziehung, eine Contraction jener Molecülzwischenräume, zurückzuführen ist.

Auf denselben Ursachen beruhen die Volumverminderungen und Volumvermehrungen, die bei Vergrösserung oder Verringerung des auf einem Körper lastenden Druckes eintreten. Aehnlich verhält es sich auch mit den Veränderungen der sogenannten Aggregatzustände, dem Uebergange eines festen Körpers in den flüssigen oder gasförmigen Zustand und umgekehrt (s. S. 21).

Ueber die Natur der zwischen den einzelnen Molecülen befindlichen Zwischenräume befinden wir uns im Unklaren, und bewegen wir uns daher ebenfalls nur auf dem Gebiete der Hypothese. Soviel scheint jedoch mit einiger Sicherheit anzunehmen zu sein, dass die Molecularzwischenräume nicht absolut, d. h. im Sinne des Vacuums, leer sind, ebenso wenig wie sie mit einer wägbaren Materie angefüllt sein können. Man hat diese für unsere Sinne nicht wahrnehmbare, unwägbare Substanz, welche die einzelnen Molecüle gleichsam wie eine Atmosphäre einhüllt, mit dem Welt- oder Lichtäther identificirt, sie auch als Kraft- oder Wärmesphären bezeichnet, ohne jedoch hierdurch über die Unsicherheit, welche über die Natur und die Verhältnisse dieser Substanz herrscht, hinauszukommen.

Mit der Annahme der Molecüle ist indessen die Hypothese, welche man über die Natur der Materie aufgestellt hat, nicht abgeschlossen, da die Molecüle noch einer weiteren Zerlegung fähig sind. Schon aus der Natur der sogenannten zusammengesetzten Körper geht hervor, dass in den Molecülen derselben noch weitere Bestandtheile enthalten sein müssen.

Zerlegt man z. B. ein Eispartikelchen auf mechanische Weise in immer kleinere und kleinere Theilchen, ja setzt man diese Theilung, nachdem das Eis verflüssigt und in Dampfform übergeführt ist, so weit fort, bis man an der Grenze derselben, bei jenen physikalisch nicht mehr theilbaren kleinsten Theilchen, den Molecülen, anlangt, so sind letztere doch immer noch als Massentheilchen des unveränderten Wassers zu betrachten. Wir haben aber bereits gesehen, dass das Wasser auf chemischem Wege noch weiter zerlegt werden kann, indem wir den Wasserstoff und den Sauerstoff als dessen nähere Bestandtheile kennen lernten. Es muss somit auch jenes physikalisch nicht mehr theilbare Theilchen, das Wassermolecül, noch einer weiteren chemischen Zerlegung, und zwar in Wasserstoff und Sauerstoff, fähig sein. Diese weiteren Bestandtheile der Molecüle, also jene kleinsten Theilchen, welche man nicht mehr durch physikalische Theilung, sondern nur durch chemische Action erschliessen kann, bezeichnet man als Atome. Man versteht daher unter einem **Atom** die kleinste, weder **chemisch** noch **physikalisch** mehr theilbare Menge eines einfachen Stoffes — Elementes —, welche in einem Molecül enthalten ist, bezüglich welche in das Molecül einer chemischen Verbindung einzutreten vermag. Wogegen man als **Molecül** das kleinste, **physikalisch** nicht mehr theilbare Theilchen eines Körpers — gleichgültig ob eines einfachen oder eines zusammengesetzten Körpers, eines Elementes oder einer chemischen Verbindung — bezeichnet, welches im freien Zustande existiren kann.

Die Erkenntniss des Wesens der Materie und des ursächlichen Zusammenhanges aller Erscheinungen ist die Aufgabe aller Naturforschung; die Entwickelung der Lehre vom Gleichgewichte der chemischen Kräfte, sowie die Erforschung der Veränderungen und Bewegungen der Materie, bezüglich der sie zusammensetzenden Molecüle und Atome unter ihrem Einflusse, ist die specielle Aufgabe der Chemie.

B. Allgemeine physikalische Beziehungen.

Obschon auf dem Gebiete der Chemie und der Physik mannigfache Verschiedenheiten bezüglich der Art der Beobachtung und Charakterisirung der Erscheinungen zu constatiren sind, so lehrt doch eine überaus grosse Anzahl von Thatsachen, dass eine scharfe Theilung beider Gebiete

nur eine willkürliche ist, da bald die Physik in das Feld der Chemie, bald die Chemie in das der Physik hinübergreift. Mehr als eine Theorie und wissenschaftliche Anschauungsweise, die zunächst nur auf chemischem Gebiete zur Entwickelung und Annahme kam, hat nach längerer oder kürzerer Zeit sich auch als nothwendig auf dem der Physik herausgestellt. Umgekehrt haben sich eine Reihe rein physikalischer Grundsätze zum Verständniss der Chemie und zur bündigen Erklärung der auf diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen als unbedingt erforderlich erwiesen. So haben z. B. die Gesetze der Schwere, der Cohäsion und Adhäsion, des Lichtes, der Elektricität und in der Neuzeit in besonders fruchtbringender Weise die Lehren der mechanischen Wärmetheorie zur Erklärung chemischer Erscheinungen eine Anwendung gefunden. Es ist daher auch vom Standpunkte der Chemie aus unbedingt erforderlich, dem physikalischen Verhalten der Körper Rechnung zu tragen, und bei der Charakterisirung der verschiedenen Stoffe nicht allein auf die chemischen Kennzeichen, sondern auch auf die physikalischen Eigenthümlichkeiten derselben Rücksicht zu nehmen. Es mag daher im Nachstehenden zunächst eine Erörterung der allgemeinen physikalischen Beziehungen der Körper, so weit es der Zweck des vorliegenden Buches erfordert, Platz finden.

Maass.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt ist, nehmen alle Körper einen Raum ein, sie haben also einen bestimmten, messbaren Rauminhalt — Volum. Die lineare Einheit, welche man bis vor etwa zwei Jahrzehnten in den verschiedenen Staaten den Maassen der Länge, der Fläche und des Raumes zu Grunde legte, war eine ziemlich willkürliche und daher sehr verschiedenartige. Erst seit gedachtem Zeitpunkte ist man in den meisten Ländern überein gekommen, alle Maasse auf eine gemeinsame lineare Einheit zu basiren, nämlich auf das ursprünglich französische Längenmaass, das **Meter** — le mètre (= 3,1862 preuss. Fuss).

Das Meter ist der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten der Erde. Um weitere Abstufungen dieser Grundeinheit des Längenmaasses zu erhalten, wurde dasselbe einer Vervielfachung und Theilung nach dem Decimalsysteme unterworfen, und zwar gebrauchte man für die decimale Multiplication die griechischen Vorsatzwörter Deka- (10), Hekto- (100), Kilo- (1000); für die decimale Division dagegen die lateinischen Vorsatzwörter Deci- (10), Centi- (100), Milli- (1000).

In naher Beziehung zu dem Längenmaasse steht das Flächenmaass, dem man als Einheit das Quadratmeter — ein rechtwinkeliges Viereck mit je ein Meter langen Seiten —, bezüglich das Quadratdekameter = 10 × 10 = 100 Quadratmeter oder 1 Are (= 7,05 Quadratruthen = 0,03916 Morgen) zu Grunde legt.

Längenmaasse.

Einheit: 1 Meter.

a. Mehrfache des Meters.

		Meter
1 Meter	=	1
1 Dekameter	=	10
1 Hektometer	=	100
1 Kilometer	=	1000

b. Theile des Meters.

		Meter
1 Meter	=	1
1 Decimeter	=	0,1
1 Centimeter	=	0,01
1 Millimeter	=	0,001

Flächenmaasse.

Einheit: 1 Quadratmeter.

a. Mehrfache des Quadratmeters.

		Quadratmeter
1 Are	=	100
1 Dekare	=	1000
1 Hektare	=	10000
1 Kilare	=	100000

b. Theile des Quadratmeters.

		Quadratmeter
1 Quadratmeter	=	1
1 Quadratdecimeter	=	0,01
1 Quadratcentimeter	=	0,0001
1 Quadratmillimeter	=	0,000001

Als Einheit der Raummaasse — Hohl- und Körpermaasse — dient je nach der Grösse der zu messenden Körper ein Würfel, welcher ein Quadratmeter zur Grundfläche hat = 1 Cubikmeter oder 1 Stere (= 32,346 Cubikfuss), oder ein Würfel, der auf dem hundertsten Theile jener Grundfläche sich erhebt = 1 Cubikdecimeter oder 1 Liter (= 0,87336 Quart = 55,89 Cubikzoll).

Hohl- oder Körpermaasse.

Einheit: 1 Cubikdecimeter = 1 Liter.

a. Mehrfache des Liters.

		Liter
1 Liter	=	1
1 Dekaliter	=	10
1 Hektoliter	=	100
1 Kiloliter oder 1 Cubikmeter	=	1000

b. Theile des Liters.

		Liter
1 Liter	=	1
1 Deciliter	=	0,1
1 Centiliter	=	0,01
1 Milliliter oder 1 Cubikcentimeter	=	0,001

Wage und Gewicht.

Vermöge der Anziehungskraft, welche die Erde auf alle Körper und ins Besondere auf die, welche sich auf ihrer Oberfläche befinden, ausübt — Schwerkraft, Gravitation — haben dieselben das Bestreben, sich dem Mittelpunkte derselben zu nähern. Werden die Körper durch irgend ein Hinderniss, eine Unterlage etc., an diesem Bestreben gehindert, so müssen sie naturgemäss auf jenes Hinderniss, auf jene Unterlage etc. einen Druck ausüben. Die Summe dieses Druckes, welchen ein Körper in Folge dieser Anziehungskraft der Erde auf seine Unterlage ausübt, bezeichnet man als das Gewicht desselben — absolutes Gewicht.

Das Gewicht eines Körpers ist stets proportional seiner Masse, wobei unter letzterer das Product aus Volumen und Dichtigkeit zu verstehen ist. Zur genauen Bestimmung desselben dient die Wage, deren Theorie auf dem Gleich-

gewichte von Kraft und Last, einem auf dem Gebiete der Physik abzuhandelnden Gesetze, beruht.

Die Brauchbarkeit einer Wage hängt ab von ihrer Richtigkeit und ihrer Empfindlichkeit, worauf dieselbe daher vor dem Gebrauch zu prüfen ist.

Die Richtigkeit derselben wird durch folgende Umstände bedingt: 1) Der Schwerpunkt muss unter der Drehungsaxe — dem Unterstützungspunkte — liegen. 2) Die Aufhängungspunkte der Wagschalen müssen mit der Drehungsaxe — dem Unterstützungspunkte — in einer Ebene liegen. 3) Die Arme der Wage müssen gleich lang sein, die Aufhängungspunkte der Schalen gleich weit vom Unterstützungspunkte liegen.

Die Empfindlichkeit der Wage hängt dagegen hauptsächlich ab von der möglichst geringen Reibung der Schneiden in den betreffenden Pfannen, der hinlänglich nahen Lage des Schwerpunktes am Unterstützungspunkte, sowie von der möglichst leichten Construction, unbeschadet natürlich der Festigkeit und Haltbarkeit derselben.

Bei der Prüfung einer chemischen Wage ist besonders auf Folgendes zu achten: 1) bei arretirter Wage muss der Zeiger gerade auf dem 0-Punkte der Scala stehen; 2) bei Aufhebung der Arretirung müssen die beiden Zapfen, auf denen der arretirte Balken ruht, diesen gleichzeitig loslassen; 3) schwingt die Wage frei, so dürfen die Schwingungsweiten nur langsam abnehmen, gleichgültig ob die Wage belastet ist oder nicht; 4) bei der im Gleichgewichte belasteten, freischwingenden Wage müssen die Schwingungsweiten auf beiden Seiten vom 0-Punkte der Scala gleich gross sein; 5) vertauscht man die sich im Gleichgewichte haltende Belastung der Wage, so muss die Einstellung derselben die gleiche bleiben; 6) wird die Wage wiederholt arretirt und ausgelöst, so muss sie eine unveränderte Einstellung annehmen.

Die Bestimmung des Gewichtes eines Körpers geschieht auf die Weise, dass man durch die Wage ermittelt, wie viel Masseneinheiten eines anderen Körpers erforderlich sind, um dem von jenem auf seine Unterlage — die eine Wagschale — ausgeübten Drucke das Gleichgewicht zu halten. Die hierzu erforderlichen Masseneinheiten anderer Körper sind behufs Erzielung allgemein verständlicher Resultate conventioneller Natur, d. h. man ist übereingekommen, gewisse derartige Masseneinheiten als Norm festzusetzen, um damit das Gewicht anderer Körper zu bemessen und auszudrücken. Diese Masseneinheiten bezeichnet man als Gewichte. Obschon wohl für alle civilisirten Völker der Gedanke nahe lag, eine gleiche Gewichtseinheit den Gewichtssystemen zu Grunde zu legen, so war dies doch bis vor etwa zwei Jahrzehnten durchaus nicht der Fall, denn auch auf gewichtlichem Gebiete herrschte dieselbe Verschiedenheit, dieselbe Verwirrung wie in den Maassen. Erst der Neuzeit gebührt das Verdienst, durch Einführung des früher französischen Gewichts, des Grammgewichts, eine Einheit und Gleichförmigkeit auch in dieser Beziehung geschaffen zu haben.

Als Einheit dieses Gewichtssystemes nahmen die Franzosen das Gewicht eines Cubikcentimeters Wassers von 4° (der Temperatur, bei welcher dasselbe seine grösste Dichtigkeit besitzt) an, und bezeichneten dies als ein Gramm (von Gramma, dem Namen eines kleinen griechischen Gewichtes).

Durch decimale Multiplication und Division dieser Gewichtseinheit, unter Vorsetzung der bereits bei den Maassen gebrauchten griechischen und lateinischen Vorsilben, ergaben sich dann die übrigen Gewichte.

Gewichte.

Einheit: 1 Gramm.

a. Mehrfache des Gramms.

		Gramm
1 Gramm	=	1
1 Dekagramm	=	10
1 Hektogramm	=	100
1 Kilogramm	=	1000

b. Theile des Gramms.

		Gramm
1 Gramm	=	1
1 Decigramm	=	0,1
1 Centigramm	=	0,01
1 Milligramm	=	0,001

Verhältniss anderer Maasse und Gewichte zum Metermaass.

1 preuss. Fuss = 0,3138 m
1 pariser Fuss = 0,3248 m
1 engl. Fuss = 0,3048 m
1 Yard = 0,915 m
1 Meter = 3,186 preuss. Fuss.
1 „ = 3,078 pariser Fuss.
1 „ = 3,281 englische Fuss.
1 Meile = 7407 m
1 engl. Seemeile = 1854 m
1 preuss. Quadratfuss = 0,0985 qm
1 engl. Quadratfuss = 0,0929 qm
1 preuss. Morgen = 0,2553 ha
1 preuss. Quart = 1,145 l
1 bairisch. Maass = 1,069 l

1 Gallone (= 4 Quarts = 8 Pints) = 4,543 l
1 preuss. Cubikfuss = 0,0309 cbm
1 preuss. Cubikzoll = 17,89 ccm
1 Zollvereinspfund = 500 g
1 preuss. Pfund = 467,71 g
1 engl. Pfund = 453,59 g
1 Pfund Troy-Gewicht = 373,24 g
1 Tonne = 1000 kg
1 preuss. Medicinalpfund = 350,78 g
1 bairisch. Medicinalpfund = 360 g
1 preuss. Gran = 0,0609 g
1 bairisch. Gran = 0,0625 g

Früheres Medicinalgewicht.

Pfund	Unzen	Drachmen	Skrupel	Gran
1	12	96	288	5760
	1	8	24	480
		1	3	60
			1	20

Specifisches Gewicht.

Nimmt man bei der Bestimmung des Gewichtes eines Körpers auch Rücksicht auf das Volum desselben, so gelangt man zu dessen Volum- oder specifischem Gewichte.

Alle Angaben, die wir über das specifische Gewicht eines Körpers machen, sind keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältnisszahlen, welche ausdrücken, wie viel Mal schwerer oder leichter ein bestimmtes Volum eines Körpers ist, als das gleiche Volum eines anderen. Um gemeinverständliche Resultate zu erzielen, ist es daher erforderlich, das Verhältniss von Gewicht zu Volum eines bestimmten Körpers als Einheit = 1 zu Grunde zu legen. Man ist daher übereingekommen, bei der Angabe der specifischen Gewichte von festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht des Wassers = 1,000 zu setzen, also zu ermitteln, wie viel Mal schwerer ein bestimmtes Volum eines Körpers ist, als das eines gleichen Volums Wasser, wenn letzteres gleich 1,000 gesetzt wird. Wenn wir daher sagen, das specifische Gewicht des Platins ist 21,3 oder das des Quecksilbers ist 13,5, so wollen wir damit nur ausdrücken,

dass ein bestimmtes Volum Platin, z. B. 1 ccm, 21,3 mal, ein bestimmtes Volum Quecksilber, z. B. 1 ccm, 13,5 mal schwerer sei als ein gleiches Volum, 1 ccm, Wasser. Handelt es sich somit um die Ermittelung des specifischen Gewichtes eines festen oder flüssigen Körpers, so handelt es sich um nichts Anderes, als um Ermittelung des Gewichtes eines bestimmten Volums desselben, wenn das Gewicht eines gleichen Volums Wasser = 1 beträgt.

Als conventionelle Einheit der specifischen Gewichte gasförmiger Körper betrachtete man früher die atmosphärische Luft, jedoch hat man es in neuerer Zeit für zweckmässiger erachtet, das specifisch leichteste aller Gase, den Wasserstoff, als Einheit zu benutzen. Das specifische Gewicht eines Gases ermitteln heisst also nichts Anderes, als ermitteln, wie viel Mal ein bestimmtes Volum desselben schwerer ist als ein gleiches Volum atmosphärischer Luft oder Wasserstoff, je nachdem man das specifische Gewicht dieses oder jenes Gases als Einheit (= 1) zu Grunde legen will.

Ein wesentlicher, bei Bestimmungen von specifischen Gewichten zu berücksichtigender Factor ist die Temperatur der zu vergleichenden Körper, da die Wärme das Volum derselben vermehrt, mithin deren Dichtigkeit vermindert. Zwar bleibt das absolute Gewicht bei Zufuhr von Wärme dasselbe, nicht aber das Gewicht des Volums oder das specifische Gewicht, welches sich in dem Maasse ändert, als jenes sich vermehrt oder vermindert. Während z. B. 1 ccm Wasser von $+ 4^0$ (der grössten Dichtigkeit) 1 g wiegt, besitzt dasselbe Volum bei 20^0 nur noch ein Gewicht von 0,9982 g. Es ist also das specifische Gewicht des Wassers bei $+ 4^0 = 1{,}00$, bei $20^0 = 0{,}9982$. Anders verhält es sich mit dem absoluten Gewicht. Jenes Gramm Wasser, welches bei $+ 4^0$ einen Cubikcentimeter ausfüllt, wiegt immer ein Gramm, es wird nicht schwerer und nicht leichter, wenn auch die Temperatur erniedrigt oder erhöht wird. Nur sein Volum erleidet hierbei eine Veränderung, mithin auch nur das dasselbe betreffende Gewicht, nämlich das specifische oder Volumgewicht. Dasselbe ist im Allgemeinen um so niedriger, je höher die Temperatur, um so höher, je niedriger dieselbe ist, oder mit anderen Worten, das specifische Gewicht fester und flüssiger Körper verhält sich umgekehrt proportional der durch den Wechsel der Temperatur herbeigeführten Volumsänderungen. Dasselbe gilt bei gasförmigen Körpern nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke, dessen Veränderung ebenso wie die der Temperatur bald eine Vermehrung, bald eine Verminderung des Volums und dadurch eine Verschiedenheit in dem specifischen Gewichte veranlassen kann. Es ist somit bei Bestimmungen von specifischen Gewichten fester und flüssiger Körper die betreffende Temperatur, bei der Ermittelung des specifischen Gewichtes von gasförmigen Körpern dagegen Temperatur und Druck zu berücksichtigen.

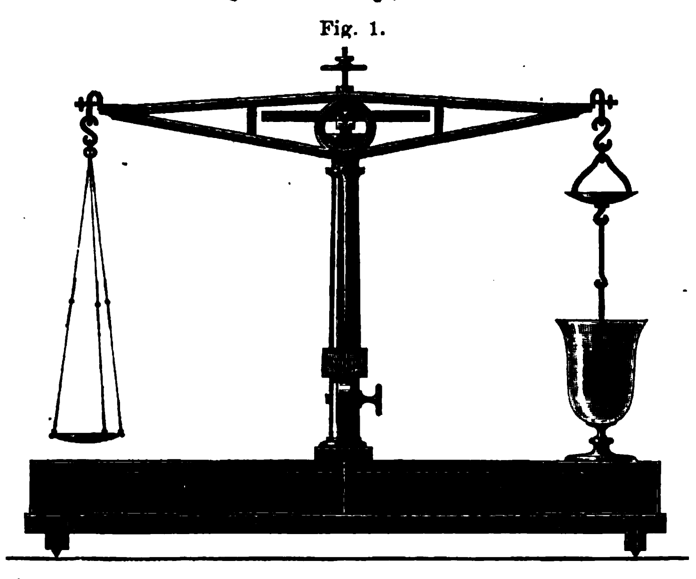
Ermittelung des specifischen Gewichtes.

I. Feste Körper.

Die meisten Methoden, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper dienen, basiren auf dem Erfahrungssatze, dass ein Körper, welcher innerhalb einer Flüssigkeit gewogen wird, gerade so viel an seinem absoluten Gewichte verliert, als das Volum der Flüssigkeit wiegt, welche der Körper verdrängte. (Archimedes' Princip.) Wiegt z. B. ein Cubikcentimeter Platin 21,3 g, so beträgt das Gewicht desselben nach dem Einsenken in Wasser nur 20,3 g, es muss also 21,3 — 20,3 = 1 g, das Gewicht des gleichen Volums,

eines Cubikcentimeters Wasser sein. Kennt man daher das absolute Gewicht eines Cubikcentimeters Platin, sowie das eines Cubikcentimeters Wasser, so wird man auch leicht das Verhältniss, in dem beide zu einander stehen, oder ihr specifisches Gewicht finden, indem man einfach ersteres durch letzteres dividirt. Es ergiebt sich somit das specifische Gewicht des Platins als $\frac{21,3}{1} = 21,3$. Zur Ausführung derartiger Bestimmungen bedient man sich der hydrostatischen Wage, deren Einrichtung beistehende Fig. 1 veranschaulicht. Der Körper, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll, wird zu diesem Zwecke mittelst eines Pferdehaares oder mittelst eines äusserst feinen Golddrahtes an das Häkchen der kürzeren Wagschale befestigt, und alsdann das absolute Gewicht

Fig. 1.



desselben durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale bestimmt (g). Hierauf lässt man den fraglichen Körper in Wasser von Lufttemperatur (t) eintauchen, und stellt sodann durch Auflegen von Gewichten auf die kurze Wagschale das Gleichgewicht wieder her. Da die hierzu erforderliche Gewichtsmenge g' das Gewicht eines gleich grossen Volums Wasser bei der nämlichen Temperatur ausdrückt, so ergiebt sich das specifische Gewicht des fraglichen Körpers bei der Temperatur (t) als $\frac{g}{g'}$.

Bezüglich der Modificationen obiger Bestimmungsmethode für Körper, welche leichter sind als Wasser oder welche sich darin lösen oder sich damit zersetzen, sowie über weitere Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung fester Körper, sind die Lehrbücher der Physik zu befragen.

II. Flüssige Körper.

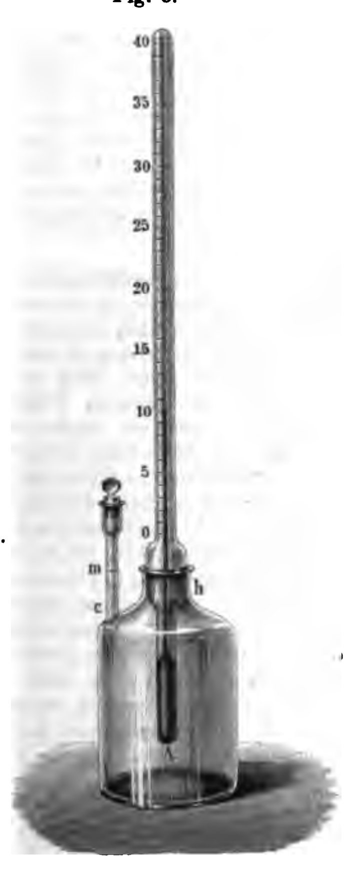
Die Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit kann geschehen, entweder direct, d. h. durch unmittelbare Vergleichung der Gewichte gleicher Volume Wasser und der auf das specifische Gewicht zu prüfenden

Flüssigkeit, mittelst des sogenannten Pyknometers, oder indirect, d. h. durch deren mittelbare Vergleichung, unter Anwendung von Senkwagen, Aräometern, oder der Mohr'schen Wage.

Fig. 2.

Die Pyknometer bestehen aus dünnwandigen Glasfläschchen, welche (Fig. 2 und 3) mit eingeriebenem, meistens capillar durchbohrtem Glasstopfen verschlossen sind; der Gewichtsinhalt derselben an Wasser pflegt für eine bestimmte Temperatur (15° C. oder 17,5° C.) ein für alle Mal genau bestimmt zu sein. Soll das specifische Gewicht einer anderen Flüssigkeit bestimmt werden, so wird das trockene Gläschen mit derselben vollständig angefüllt und bei einer Temperatur, die der festgestellten (15 oder 17,5° C.) entspricht, gewogen. Dividirt man dann letzteres Gewicht durch ersteres, so ergiebt der Quotient das specifische Gewicht der fraglichen Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur. Wog z. B. der Inhalt des Fläschchens bei 15° C. an Wasser 15,2 g und der gleiche Inhalt an Chloroform von 15° C. 22,7 g, so ist $\frac{22,7}{15,2} = 1,493$ das specifische Gewicht des Chloroforms bei einer Temperatur von 15° C.

Fig. 3.



Obschon diese Art der specifischen Gewichtsbestimmung für alle Flüssigkeiten Anwendung finden kann, so ist dieselbe doch vielfach in der Praxis durch mittelbare oder indirecte Methoden ersetzt worden. Eine der am häufigsten zur Anwendung gebrachten indirecten Bestimmungsmethoden ist die mittelst der sogenannten Senkwagen oder Aräometer auszuführende.

Die Aräometer sind aus dünnem Glase angefertigte, innen hohle Instrumente, deren Bestimmung ist, in Flüssigkeiten zu schwimmen. Ihre Anwendung basirt auf dem Erfahrungssatze, dass ein in einer Flüssigkeit schwimmender Körper in derselben um so tiefer einsinkt, je geringer die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit ist, um so weniger dagegen einsinkt, je höher letzteres ist.

Ihrer specielleren Einrichtung nach unterscheidet man Aräometer mit veränderlichem Gewicht (Gewichtsaräometer) und Aräometer mit unveränderlichem Gewicht (Scalenaräometer).

Zu den Gewichtsaräometern gehören die Fahrenheit'sche Senkwage, das Wittstock'sche Aräometer und das Hirsch'sche Normalaräometer. Die

Spindeln dieser Instrumente bestehen aus einem hohlen Glaskörper, welcher unten mit einer passenden Menge Quecksilber derartig beschwert ist, dass derselbe stets aufrecht schwimmt. Nach oben zu verengt sich der Glaskörper zu einem Halse, welcher eine Marke, die den constanten Punkt der Einsenkung bezeichnet, und einen zur Aufnahme der Gewichte bestimmten Teller trägt (Fig. 4). Das Gewicht der Spindel ist bekannt (650 Gewichtseinheiten), ebenso ist auch bekannt, wie viel Gewichtseinheiten (350) auf den Teller gelegt werden müssen, um die Spindel bei 15° C. in reinem Wasser bis zur Marke einzusenken. Beide Gewichte zusammengenommen betragen also 1000 Gewichtseinheiten. Senkt man die Spindel anstatt in Wasser in eine andere Flüssigkeit ein, so wird man, falls dieselbe specifisch leichter ist als Wasser, weniger, falls sie specifisch schwerer ist als Wasser, mehr Gewichtseinheiten auflegen müssen, um die Spindel bis zur Marke einzusenken. Das gesuchte specifische Gewicht ergiebt sich unmittelbar, wenn man das aufgelegte Gewicht zum Gewichte der Spindel (650) addirt. Gewöhnlich benutzt man zwei oder drei Spindeln, von denen die eine 650, die zweite 1000 und die dritte 1400 Gewichtseinheiten (à 0,04 g) wiegt.

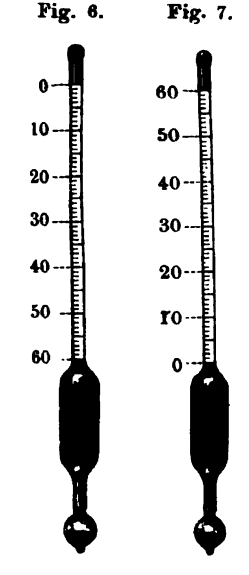
Fig. 4. Fig. 5.



Häufiger als die Gewichtsaräometer sind die Scalenaräometer im Gebrauche. Es sind dies cylindrische, mit Luft gefüllte Glasgefässe, die unten in eine mit Quecksilber gefüllte Kugel, oben in eine röhrenförmige, geschlossene Verlängerung, welche innen die Scala trägt, auslaufen (Fig. 5). Ein solches Instrument wird um so tiefer in eine Flüssigkeit eintauchen, je weniger dicht dieselbe ist, und umgekehrt. An den Scalen des Aräometers sind Punkte markirt, bis zu denen dasselbe erfahrungsmässig in Flüssigkeiten von bekanntem specifischem Gewichte eintaucht; letzteres ist an jenen Stellen notirt, so dass je nach dem Grade, in welchem das Instrument in einer beliebigen Flüssigkeit einsinkt, unmittelbar das specifische Gewicht derselben an der Scala abgelesen werden kann. Derartige Aräometer bezeichnet man als rationelle. Von diesen rationellen Aräometern unterscheiden sich die Aräometer mit empirischen Scalen insofern, als darauf die verschiedenen specifischen Gewichte nur durch empirisch angenommene Grade markirt sind, welche erst durch entsprechende Tabellen auf das wirkliche specifische Gewicht reducirt werden müssen. (Aräometer von Baumé, Cartier, Brix, Beck etc.)

Das in der Technik am meisten angewendete Aräometer mit empirischer Scala ist das von Baumé. Bei dem Baumé'schen Aräometer, welches für Flüssigkeiten bestimmt ist, die schwerer als Wasser sind, ist der Nullpunkt durch Einsenken in reines Wasser, der zweite feste Punkt durch Einsenken in eine Lösung von 15 Thln. Kochsalz in 85 Thln. Wasser bestimmt. Der Abstand zwischen diesen beiden Punkten ist in 15 gleiche Theile, Grade, getheilt und diese Theilung dann nach unten zu in gleich grossen Abständen weiter fortgesetzt (Fig. 6). Bei den Baumé'schen Aräometern für leichtere Flüssigkeiten als Wasser ist der Punkt mit 0 bezeichnet, bis zu welchem dasselbe in einer 10procentigen Kochsalzlösung einsinkt, mit 10 dagegen der Punkt, bis zu dem es in reinem Wasser eintaucht. Der Raum zwischen beiden Punkten ist in 10 gleiche Theile getheilt und die Theilung alsdann über 10 hinaus noch in gleicher Weise um 50 Grade weiter fortgeführt (Fig. 7). Da die Baumé'schen Aräometer nicht für eine bestimmte Normaltemperatur eingestellt sind, so geben die in der Praxis gebräuchlichen Instrumente nicht selten von einander abweichende Werthe. Nimmt man für eine 15procentige Kochsalzlösung bei 12,5° C. das specifische Gewicht 1,116 an, so ist das Verhältniss der Grade Baumé zu den specifischen Gewichten folgendes (s. auch die Gehaltstabellen für Schwefelsäure, Salpetersäure etc.):

Fig. 6. Fig. 7.



Für schwerere Flüssigkeiten als Wasser:

0° B. = 1,000	specif.	Gew.
5° B. = 1,036	„	„
10° B. = 1,075	„	„
15° B. = 1,116	„	„
20° B. = 1,161	„	„
25° B. = 1,210	„	„
30° B. = 1,263	„	„
35° B. = 1,321	„	„
40° B. = 1,385	„	„
45° B. = 1,454	„	„
50° B. = 1,532	„	„
55° B. = 1,618	„	„
60° B. = 1,714	„	„
65° B. = 1,823	„	„
70° B. = 1,946	„	„

Für leichtere Flüssigkeiten als Wasser:

10° B. = 1,000	specif.	Gew.
15° B. = 0,966	„	„
20° B. = 0,935	„	„
25° B. = 0,906	„	„
30° B. = 0,878	„	„
35° B. = 0,852	„	„
40° B. = 0,828	„	„
45° B. = 0,804	„	„
50° B. = 0,783	„	„
55° B. = 0,762	„	„
60° B. = 0,742	„	„

Ein weiterer, zur specifischen Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten, namentlich in der pharmaceutischen Praxis, häufig angewendeter Apparat ist die nach ihrem Entdecker benannte Mohr'sche Wage. Dieselbe basirt auf dem Erfahrungssatze, dass jeder in eine Flüssigkeit eingetauchte Körper gerade so viel an Gewicht verliert, als das durch ihn verdrängte Flüssigkeitsquantum wiegt. Lässt man nun ein und denselben Körper nach einander in verschiedene Flüssigkeiten eintauchen, so muss der hierbei auftretende Gewichtsverlust pro-

portional sein der Dichtigkeit oder dem specifischen Gewichte der betreffenden Flüssigkeiten, da ja der verdrängte Flüssigkeitsraum überall der nämliche war. Jede chemische Wage lässt sich leicht als Mohr'sche Wage benutzen, wenn man an Stelle der einen Schale ein kleines Senkthermometer an einen feinen Platindraht anhängt, welches jedoch der anderen Schale genau das Gleichgewicht halten oder eventuell durch Auflegen von Gewichten dazu gebracht werden muss. Der Gewichtsverlust, welchen das Thermometer beim Einsenken in eine Flüssigkeit erleidet, wird durch Aufhängen von Gewichtshäkchen auf der zugehörigen, genau von der Schneide bis zum Aufhängungspunkte des

Fig. 8.



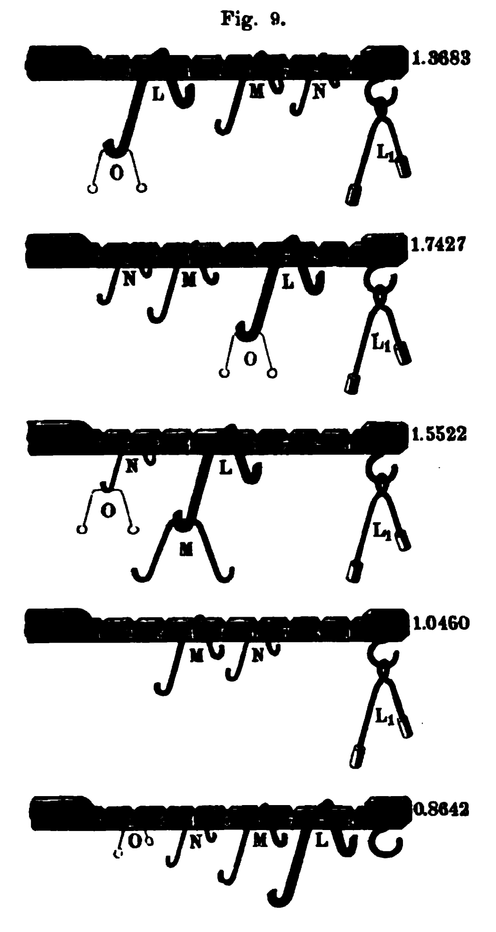
Thermometers in zehn gleiche Theile getheilten Seite des Wagebalkens festgestellt. Diese Gewichtshäkchen haben gewöhnlich die durch Fig. 8 angezeigte Gestalt und sind meistens in drei verschiedenen Schweren vorhanden. Die Häkchen L und L_1 sind so schwer, als der Gewichtsverlust des Thermometers in destillirtem Wasser beträgt, das Häkchen $M = 1/_{10}$ des Gewichts von L oder L_1, das Häkchen $N = 1/_{100}$, das Häkchen $O = 1/_{1000}$ desselben[1]).

---

[1]) Das Häkchen L_1, welches dem Gewichte nach $= L$ ist, ist zu einer Oese zusammengebogen, um anstatt auf Theilstrich 10, mit dem Senkthermometer in den am Ende des Balkens befindlichen Haken gehängt zu werden. L ($= L_1$) dient zur Markirung der ersten Decimalstelle.

Soll nun mit dieser Wage das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmt werden, so wird letztere in ein geeignetes cylindrisches Gefäss gethan, das Senkthermometer eingetaucht und durch Auflegen der Gewichtshäkchen das Gleichgewicht wieder hergestellt. Das Häkchen L_1 oder L auf 10, dem Ende des Wagebalkens aufgehängt, entspricht dann dem specifischen Gewicht 1,0, dasselbe auf den Theilstrich 5 gehängt, dem specifischen Gewicht 0,5. Ist das Häkchen L_1 oder L zur Herstellung des Gleichgewichtes zweimal erforderlich, z. B.: das eine auf Theilstrich 10, das andere auf 5, so ergiebt sich daraus als specifisches Gewicht 1,5. In den meisten Fällen wird bei genauen Bestimmungen noch die Anwendung des Häkchens M, entsprechend der zweiten Decimalstelle, sowie die von N, welches die dritte Decimale angiebt, erforderlich sein. Die Temperatur der betreffenden Flüssigkeit wird direct durch das Senkthermometer angezeigt.

Fig. 9.



Auf denselben Principien wie die Mohr'sche Wage beruht die Westphal'sche Wage, deren Balken durch einen ungleicharmigen Hebelarm gebildet wird (Fig. 8).

Die nebenstehenden Zahlen (Fig. 9) mögen die Lage der Häkchen bei einigen specifischen Gewichten erläutern.

Bei genauen Bestimmungen des specifischen Gewichtes mittelst der Mohr'schen oder Westphal'schen Wage ist es erforderlich, dass das Senkthermometer stets gleich tief in die zu prüfende Flüssigkeit eintaucht. Bei der Westphal'schen Wage sind die betreffenden Gewichte derartig justirt, dass die Drahtdrehung über dem Senkthermometer und ein dieser Drehung an Länge gleiches Stück des einfachen Platindrahtes sich noch innerhalb der zu prüfenden Flüssigkeit befinden müssen.

III. Gasförmige Körper.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, wird bei der Bestimmung der specifischen Gewichte von Gasen oder Dämpfen entweder die Luft oder der Wasserstoff als Einheit zu Grunde gelegt, und zwar bei einer Temperatur von 0° und

einem Drucke von 760 mm Quecksilberhöhe. Sind letztere Bedingungen andere, so pflegen die ermittelten Daten noch auf jene, den Normaldruck (760 mm) und die Normaltemperatur von 0^0 reducirt zu werden (s. unter Sauerstoff oder unter atmosphärischer Luft).

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Gases wird ein geräumiger, seinem Inhalte dem Volum nach genau bekannter Glasballon mit trockner Luft, oder nach dem Auspumpen mittelst der Luftpumpe, mit trocknem Wasserstoffgase gefüllt und gewogen. Wird dann bei derselben Temperatur und demselben Drucke der Ballon durch die Luftpumpe wieder entleert, sodann mit dem zu bestimmenden Gase gefüllt und wieder gewogen, so lässt sich aus den ermittelten Zahlen leicht das specifische Gewicht des betreffenden Gases berechnen.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Dämpfen unzersetzt siedender Flüssigkeiten oder ohne Zersetzung flüchtiger fester Körper, die Bestimmung der Dampfdichte, s. II. organ. Theil.

Ueber den Einfluss der Wärme auf die Eigenschaften der Körper.

Auf der Erfahrung, dass alle Körper, die festen, die flüssigen und die gasförmigen, durch Wärmeaufnahme ohne Ausnahme ihr Volum vergrössern, sich ausdehnen, durch Wärmeverlust dasselbe im Allgemeinen verkleinern, sich zusammenziehen, beruht die Einrichtung der Wärmemesser oder Thermometer. Diese Volumveränderung ist jedoch nur für gasförmige Körper eine gleichförmige, d. h. eine der Temperatur direct proportionale. Bei Flüssigkeiten ist dies mit Ausnahme des Quecksilbers nicht der Fall und ebensowenig bei festen Körpern. Es können somit genaue Wärmemessungen nur an der Ausdehnung eines Gases (Luftthermometer) oder an der des Quecksilbers (Quecksilberthermometer) gemacht werden. Letztere sind die gebräuchlichsten.

Die Quecksilberthermometer bestehen aus einem engen, der Länge nach gleichweiten, geschlossenen Glasrohr, welches am unteren Ende zu einer Kugel erweitert ist. Dasselbe ist theilweise mit Quecksilber gefüllt, der damit nicht angefüllte Raum dagegen luftleer. Mit einem derartigen Instrumente misst man die Temperatur eines Körpers, indem man dasselbe in innige Berührung mit dem letzteren bringt und die Ausdehnung oder Verkürzung misst, welche der Quecksilberfaden dadurch erleidet. Um dieses Steigen und Sinken des Quecksilbers näher präcisiren zu können, war es erforderlich, gewisse Temperaturen, bei denen das Quecksilber immer eine gleiche Ausdehnung erleidet, zu Grunde zu legen. Es ist dies die Temperatur des schmelzenden Eises (Nullpunkt oder Gefrierpunkt) und die des siedenden Wassers (Siedepunkt), beide bei Normaldruck von 760 mm Quecksilbersäule genommen. Den Schmelzpunkt des Eises bezeichnet man mit 0^0, den Punkt, bis zu welchem das Quecksilber beim Eintauchen des Thermometers in siedendes Wasser steigt, nach Celsius mit 100^0, nach Réaumur mit 80^0, so dass der Abstand zwischen Gefrier- und Siedepunkt (Fundamentalabstand) nach Celsius in 100 Theile (Grade), nach Réaumur nur in 80 Theile getheilt ist.

Das in England sehr gebräuchliche Fahrenheit'sche Thermometer bezeichnet den Gefrierpunkt des Wassers mit 32 Grad, den Siedepunkt des Wassers mit 212 Grad, theilt also den Fundamentalabstand in 180 gleiche Theile. (Fahrenheit bestimmte den 0^0-Punkt seiner Thermometer durch eine Mischung von Schnee und Kochsalz.)

100^0 C. sind dem absoluten Werthe nach somit gleich 80^0 R. und gleich 180^0 F. oder

$$5^0 \text{ C.} = 4^0 \text{ R.} = 9^0 \text{ F.}$$

Um aber die Angaben des einen Thermometers in die des anderen überzuführen, hat man jedoch zu berücksichtigen, dass der Nullpunkt des Fahrenheit'schen Thermometers nicht mit dem des Celsius'schen und des Réaumur'schen zusammenfällt. Folgende Gleichungen mögen zu dieser Umrechnung dienen:

Cels.^{0} in Réaum.^{0} $\quad \text{R.}^0 = \dfrac{\text{C.}^0 \times 4}{5}$

Réaum.^{0} in Cels.^{0} $\quad \text{C.}^0 = \dfrac{\text{R.}^0 \times 5}{4}$

Fahr.^{0} in Réaum.^{0} $\quad \text{R.}^0 = \dfrac{(\text{F.}^0 - 32) \times 4}{9}$

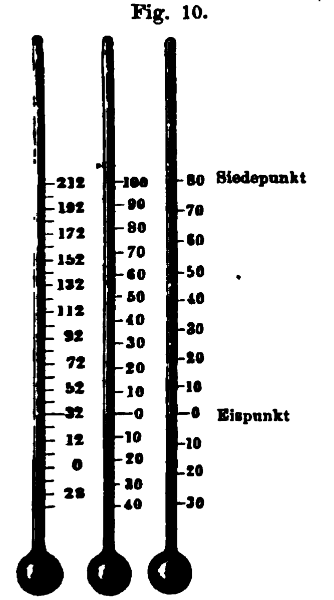
Fahr.^{0} in Cels.^{0} $\quad \text{C.}^0 = \dfrac{(\text{F.}^0 - 32) \times 5}{9}$

Réaum.^{0} in Fahr.^{0} $\quad \text{F.}^0 = \dfrac{\text{R.}^0 \times 9}{4} + 32$

Cels.^{0} in Fahr.^{0} $\quad \text{F.}^0 = \dfrac{\text{C.}^0 \times 9}{5} + 32.$

Der Nullpunkt der Fahrenheit'schen Thermometerscala entspricht somit $-14^2/_9{}^0$ R. und $-17^7/_9{}^0$ C. (Fig. 10).

Fig. 10.



Zur leichteren Vergleichung der verschiedenen Thermometerscalen mag umstehende Tabelle dienen.

Für Temperaturen, welche niedriger sind als die des schmelzenden Eises, sowie für die, welche über der des siedenden Wassers liegen, werden die Theilungen der Thermometerscala über jene Punkte hinaus in denselben Abstandsgrössen, in welche der Fundamentalabstand zerlegt ist, fortgesetzt. Die Grade über 0 werden mit + (plus) bezeichnet, oder Wärmegrade genannt, die unter 0 mit — (minus) oder als Kältegrade charakterisirt.

Da das Quecksilber bei $+ 360^0$ siedet und bei $- 39{,}5^0$ erstarrt, so kann dasselbe nur innerhalb dieser Temperaturen und, wie die Erfahrung lehrt, auch nur innerhalb gewisser Abstände von diesen Grenztemperaturen zur Wärmemessung verwendet werden. Für höhere Temperaturen bedient man sich der Pyrometer, welche auf der Ausdehnung fester Körper durch Wärme beruhen (Platinpyrometer) oder, wie das von Wedgewood construirte, sich auf das Schwinden des Volums von Thonstückchen in der Hitze gründen. Auch haben Luftthermometer hierzu Verwendung gefunden. Zur Bestimmung von Temperaturen unter $- 39^0$ dienen die Luft- und Weingeistthermometer.

Da das Quecksilber oberhalb 150^0 C. sich nicht mehr gleichmässig ausdehnt, so giebt das Quecksilberthermometer über 150^0 C. die Temperatur nicht

C.	R.	F.	R.	C.	F.	F.	R.	C.
0	0	32	0	0	32	0	$-14\frac{2}{9}$	$-17\frac{7}{9}$
5	4	41	5	7,25	43,25	10	$-9\frac{7}{9}$	$-12\frac{2}{9}$
10	8	50	10	12,5	54,5	20	$-5\frac{1}{3}$	$-6\frac{2}{3}$
15	12	59	15	18,75	65,75	30	$-0\frac{8}{9}$	$-1\frac{1}{9}$
20	16	68	20	25	77	40	$+3\frac{5}{9}$	$+4\frac{4}{9}$
25	20	77	25	31,25	88,25	50	8	10
30	24	86	30	37,5	99,5	60	$12\frac{4}{9}$	$15\frac{5}{9}$
35	28	95	35	43,75	110,75	70	$16\frac{8}{9}$	$21\frac{1}{9}$
40	32	104	40	50	122	80	$21\frac{1}{3}$	$26\frac{2}{3}$
45	36	113	45	56,25	133,25	90	$25\frac{7}{9}$	$32\frac{2}{9}$
50	40	122	50	62,5	144,5	100	$30\frac{2}{9}$	$37\frac{7}{9}$
55	44	131	55	68,75	155,75	110	$34\frac{2}{3}$	$43\frac{1}{3}$
60	48	140	60	75	167	120	$39\frac{1}{9}$	$48\frac{8}{9}$
65	52	149	65	81,25	178,25	130	$43\frac{5}{9}$	$54\frac{4}{9}$
70	56	158	70	87,5	189,5	140	48	60
75	60	167	75	93,75	200,75	150	$52\frac{4}{9}$	$65\frac{5}{9}$
80	64	176	80	100	212	160	$56\frac{8}{9}$	$71\frac{1}{9}$
85	68	185				170	$61\frac{1}{3}$	$76\frac{2}{3}$
90	72	194				180	$65\frac{7}{9}$	$82\frac{2}{9}$
95	76	203				190	$70\frac{2}{9}$	$87\frac{7}{9}$
100	80	212				200	$74\frac{2}{3}$	$93\frac{1}{3}$
						212	80	100

mehr genau an. Bei genauen Bestimmungen sind daher die Grade des Quecksilberthermometers durch eine Correctur in Grade des Luftthermometers zu verwandeln. Nach **Magnus** entsprechen 150° C. des Quecksilberthermometers 148,74° des Luftthermometers; 200° C. = 197,49°; 250° C. = 245,39°; 300° C. = 294,51°; 330° C. = 320,92°. Bei genauen Temperaturbestimmungen ist es ferner erforderlich, sich von der Richtigkeit des anzuwendenden Thermometers zu überzeugen und zu diesem Zwecke den Nullpunkt und den Siedepunkt (100° C.), sowie die richtige Calibrirung des Thermometerrohrs durch eine vergleichende Temperaturbestimmung mit einem Normalthermometer zu controliren.

Aggregatzustand.

Bei der Besprechung der Natur der Materie ist erläutert worden, dass alle Körper als Aneinanderlagerungen (Aggregate) von Molecülen zu betrachten sind, welche durch Cohäsion zusammengehalten werden. Der Zustand, in welchem sich ein Körper als ein derartiges Aggregat zeigt, nennt man seinen Aggregatzustand. Man kennt deren drei, den festen, den flüssigen und den luft- oder gasförmigen.

Der Aggregatzustand der Körper ist jedoch kein absoluter, sondern ein relativer, veränderlicher, indem ein und derselbe Körper bald fest, bald flüssig, bald gasförmig sein kann. So ist z. B. das Quecksilber ein flüssiger Körper, welcher jedoch sowohl in den festen (— 39,5°), als auch in den gasförmigen Aggregatzustand übergeführt werden kann (+ 360°). Der Wechsel des Aggregatzustandes eines Körpers wird bedingt durch eine Veränderung der Temperatur und des Druckes.

Durch Erhöhung der Temperatur werden feste Körper flüssig; flüssige Körper dampfförmig. Umgekehrt können durch Temperaturerniedrigung gasförmige Stoffe zu Flüssigkeiten verdichtet werden; Flüssigkeiten zu festen Körpern erstarren. Aehnliche Veränderungen führt ein Wechsel des Druckes herbei.

Die Temperatur sowohl, als auch die Stärke des Druckes, bei welcher die verschiedenen Körper eine Veränderung des Aggregatzustandes erleiden, ist eine sehr verschiedene. Während einzelne feste Körper, wie z. B. das Gallium und der Phosphor, nur einer geringen Temperaturerhöhung bedürfen, um zu schmelzen, sind zur Verflüssigung anderer die intensivsten Hitzegrade erforderlich (Platin, Gold etc.). Während andererseits manche Gase oder Dämpfe sich schon bei einer Temperatur, welche nur wenig niedriger ist, als die des schmelzenden Eises, zu Flüssigkeiten verdichten (salpetrige Säure bei — 4°), ist bei vielen anderen eine weit bedeutendere Wärmeentziehung erforderlich (Chlor — 40°). Aehnliches gilt vom Druck.

Alle diese Veränderungen des Aggregatzustandes, mögen sie nun durch Veränderung der Temperatur oder des Druckes bewirkt werden, sind nur zurückzuführen auf eine Veränderung des Lagerungs- und Bewegungszustandes der einzelnen Molecüle des betreffenden Körpers. Der enge Zusammenhang der Einzeltheilchen fester Körper findet in dem Umstande eine Erklärung, dass die zwischen diesen Theilchen wirkende Molecularanziehung, in Folge der grossen Nähe, in welcher sich die einzelnen Molecüle zu einander befinden, eine grosse ist. Die Molecüle fester Körper befinden sich in Folge dessen in einer unveränderlichen, stabilen Gleichgewichtslage und können nur um diese schwingende Bewegungen ausführen, da die Bewegung der Einzelmolecüle, die Molecularbewegung, nicht gross genug ist, um die Molecularanziehung zweier benachbarter Molecüle zu überwinden.

Die grössere Beweglichkeit, welche den Einzeltheilchen flüssiger Körper zukommt, wird bedingt durch die relativ grössere Entfernung, in der sich in denselben, im Vergleiche zu den festen Körpern, die Molecüle von einander befinden. Die zwischen den Einzelmolecülen flüssiger Körper thätige Anziehungskraft muss daher eine wesentlich geringere, die Verschiebbarkeit der Einzeltheilchen mithin eine ungleich grössere sein, als dies in den festen Körpern der Fall ist. Da in dem flüssigen Aggregatzustande die Kraft der Molecularbewegung wohl die Anziehung zweier benachbarter Molecüle zu überwinden vermag, nicht dagegen die Gesammtanziehung aufhebt, welche die übrigen Molecüle auf einander ausüben, so befinden sich die Molecüle der flüssigen Körper in einer labilen Gleichgewichtslage.

In den gasförmigen Körpern sind die Einzelmolecüle noch weiter von einander entfernt, als in den festen und flüssigen Stoffen; die zwischen den Einzeltheilchen wirkende Anziehungskraft muss daher auch eine ungleich geringere sein, als dies bei letzteren Körpern der Fall ist. Die hierdurch bedingte leichte Beweglichkeit und freiwillige Ausdehnung der Gase kann jedoch nicht herrühren von einer gegenseitigen Abstossung der Molecüle, sondern kann mit Wahrscheinlichkeit nur dadurch verursacht werden, dass die den Körpern in

Gestalt von Wärme zugeführte innere Bewegung die Anziehungskraft sowohl der benachbarten, als auch die Gesammtanziehung der übrigen Molecüle derartig überwindet, dass denselben eine fortschreitende Bewegung ertheilt wird. Die Molecüle gasförmiger Körper bewegen sich daher geradlinig durch den Raum, bis sie auf ein Hinderniss stossen, von dem sie gleich elastischen Körpern abprallen, um abermals eine geradlinige Bewegung anzunehmen (dynamische oder kinetische Theorie der Gase)[1]).

Dass die Molecüle der festen, flüssigen und gasförmigen Körper sich überhaupt in Bewegung befinden, geht aus der constanten Beziehung, bezüglich der Wechselwirkung hervor, in der Wärme und Bewegung zu einander stehen. Da sich sowohl die Gesammtbewegung eines Körpers in Wärme, d. h. in Bewegung der kleinsten Theilchen desselben verwandeln, als auch umgekehrt sich diese unsichtbare Bewegung der kleinsten Theilchen, die Wärme, in sichtbare Gesammtbewegung umsetzen lässt, so ist die Wärme nur als eine Bewegungsform der Massentheilchen aufzufassen.

Der Uebergang eines festen Körpers in den flüssigen oder gasförmigen Zustand beruht somit nur darauf, dass die in dem festen Körper eng an einander gelagerten Molecüle von einander entfernt, die zwischen den Molecülen befindlichen Zwischenräume (Molecularzwischenräume) durch theilweise Aufhebung der die Molecüle zusammenhaltenden Anziehungskraft (Cohäsion) vergrössert werden, und in Folge dessen den einzelnen Theilchen des Körpers in dem flüssigen Aggregatzustande eine grössere Beweglichkeit und leichtere Verschiebbarkeit mitgetheilt wird, die sich natürlich bei der Ueberführung von flüssigen Körpern in Dampfform noch bedeutend erhöht. Die umgekehrte Erscheinung muss bei der Ueberführung eines Gases in eine Flüssigkeit oder einer Flüssigkeit in einen festen Körper eintreten.

Die Temperatur, bei der ein fester Körper flüssig wird, bezeichnet man als den Schmelzpunkt desselben; die, bei welcher er dampfförmigen Zustand annimmt, als den Siedepunkt.

Diejenige Temperatur, bei der eine Flüssigkeit fest wird, heisst der Erstarrungspunkt; die, bei welcher ein dampfförmiger Körper sich in eine Flüssigkeit verwandelt, seine Verdichtungstemperatur.

Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt, sowie Verdichtungstemperatur erleiden eine Veränderung durch einen Wechsel des Druckes. So wird z. B. der Siedepunkt erhöht durch eine Vermehrung des Druckes, herabgedrückt durch eine Verminderung desselben. Der Schmelzpunkt wird durch die Erhöhung des äusseren Druckes nur wenig erhöht; der Erstarrungspunkt wird bei den meisten Flüssigkeiten durch Erhöhung des Druckes erhöht, der des Wassers jedoch erniedrigt.

Das Wasser siedet unter dem gewöhnlichen, normalen atmosphärischen Drucke — dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe — bei 100° C., wogegen es auf dem Gipfel des Montblanc, in der Höhe von 4772 m, wo der Druck der Atmosphäre nur noch 417 mm beträgt, schon bei circa 84° C. siedet. Steigert man dagegen den Druck auf zwei Atmosphären, so steigt damit auch der Siedepunkt, und zwar bei Wasser auf 121,5° C.

Sowohl die Erniedrigung des Siedepunktes durch eine Verminderung des Luftdruckes — Luftverdünnung — als auch die Erhöhung desselben durch eine Vermehrung des Druckes, haben eine praktische Anwendung gefunden. Erstere um Flüssigkeiten zu verdampfen, welche bei ihrem normalen Siede-

---

[1]) Bei 0° beträgt die Moleculargeschwindigkeit in einer Secunde für Sauerstoff 461 m, für Stickstoff 493 m, für Wasserstoff 1844 m, für Kohlensäureanhydrid 393 m.

punkte schon eine Veränderung erleiden (z. B. das Verkochen des Zuckersyrups in dem sogenannten Vacuum), letztere um Wirkungen zu erzielen, welche durch normal siedende Flüssigkeiten nicht zu erreichen sind (z. B. das Kochen im Papin'schen Topfe).

Von weiterem Einflusse speciell auf den Siedepunkt und Erstarrungspunkt von Flüssigkeiten, selbst bei normalem Drucke, sind feste Körper, welche darin aufgelöst sind. Während hierdurch der Siedepunkt um ein Beträchtliches erhöht wird, wird der Erstarrungspunkt entsprechend erniedrigt. Eine gesättigte Auflösung von Kochsalz in Wasser (41,2 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser) siedet in Folge dessen erst bei 108,4° C., wogegen eine Lösung desselben Salzes, welche in 100 Thln. Wasser 25 Thle. davon enthält, erst bei — 15,5° C. gefriert. Man bedient sich solcher Salzlösungen, um in denselben Abdampf- oder Destillirgefässe mit grösserer Sicherheit auf eine verhältnissmässig hohe Temperatur zu erwärmen, und bezeichnet sie dann als Bäder. So spricht man von Kochsalz-, Chlorzink-, Chlorcalciumbädern etc., im Gegensatz zu den Wasserbädern, in welchen eingesenkte Gefässe im Maximum die Temperatur des kochenden Wassers erreichen.

Die nachstehende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger gesättigter Salzlösungen:

Namen des Salzes	Gehalt an wasserfreiem Salze auf 100 Thle. Wasser	Siedepunkt
Chlorkalium: KCl	59,4	108,3°
Chlornatrium: $NaCl$	41,2	108,4°
Chlorammonium: NH^4Cl	88,9	114,2°
Chlorbaryum: $BaCl^2$	60,1	104,4°
Chlorstrontium: $SrCl^2$	117,5	117,8°
Chlorcalcium: $CaCl^2$	325	179,5°
Salpetersaures Kalium: KNO^3	335,1	115,9°
Salpetersaures Natrium: $NaNO^3$	224,8	121°
Salpetersaures Ammonium: NH^4NO^3	2084	164°
Kohlensaures Kalium: K^2CO^3	205	135°
Kohlensaures Natrium: Na^2CO^3	48,5	104,6°

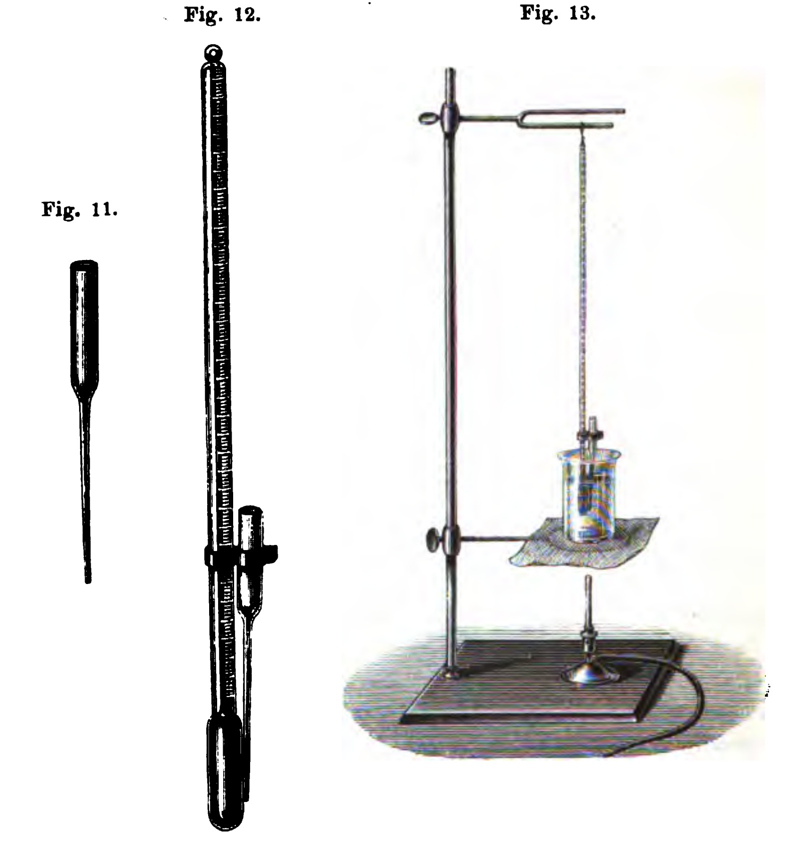
Da sowohl der Schmelzpunkt, als auch der Siedepunkt eines Körpers unter normalem Drucke ein vollständig constanter und unveränderlicher ist, so bilden dieselben nicht allein charakteristische physikalische Eigenschaften, sondern bieten auch für die Beurtheilung der Reinheit des betreffenden Körpers wichtige Anhaltspunkte.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Substanzen, deren Schmelztemperatur innerhalb der Grenzen des Quecksilberthermometers liegt, pflegt in folgender Weise ausgeführt zu werden. Eine kleine Menge des betreffenden Körpers wird in den unteren Theil eines capillar ausgezogenen Röhrchens

beistehender Form gebracht (Fig. 11) und letzteres sodann an einem Quecksilberthermometer mittelst eines Kautschukringes derartig befestigt, dass die Substanz in unmittelbarste Berührung mit der Thermometerkugel gelangt (Fig. 12). Das so hergerichtete Thermometer wird dann in geeigneter Weise aufgehängt, in ein Becherglas mit Wasser oder Schwefelsäure — je nach der Höhe des zu bestimmenden Schmelzpunktes — eingetaucht und letzteres durch eine untergestellte Glasflamme (Fig. 13) langsam erhitzt. In dem Momente, wo der betreffende Körper in dem Röhrchen schmilzt, das untere Ende desselben

Fig. 12. Fig. 13.

Fig. 11.

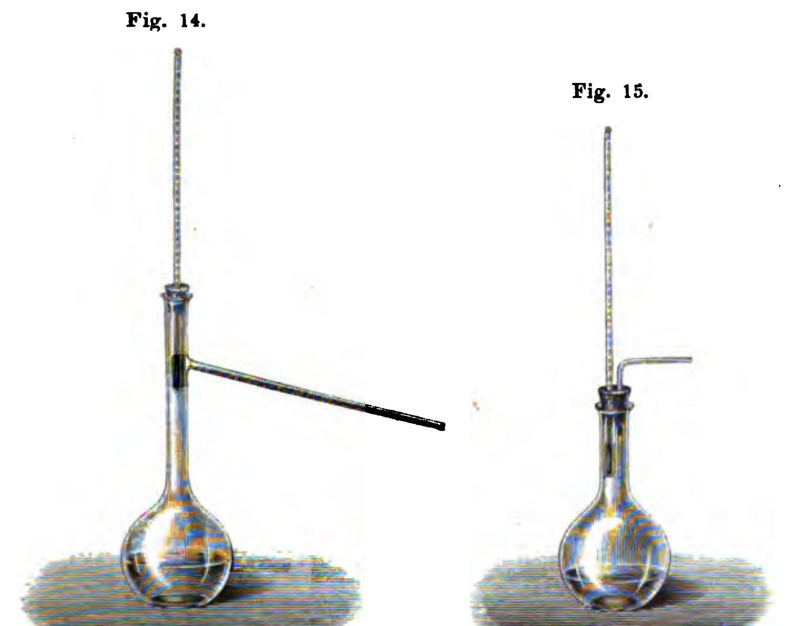


also durchsichtig wird, liest man die Temperatur des Thermometers als die des Schmelzpunktes ab.

Um den Siedepunkt einer Flüssigkeit zu ermitteln, giesst man dieselbe entweder in eine tubulirte Retorte oder in ein sogenanntes Siedekölbchen (Fig. 14), oder in Ermangelung dessen in einen gewöhnlichen, mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kolben (Fig. 15), in dessen einer Oeffnung sich ein abwärts gebogenes Gasentbindungsrohr befindet. Man senkt alsdann ein Thermometer soweit ein, dass es nicht in die Flüssigkeit eintaucht, sondern sich nur in dem Dampfraume befindet, ohne von der siedenden Flüssigkeit berührt zu werden, und erhitzt hierauf zum lebhaften Sieden. Das Thermometer zeigt sodann direct die Temperatur des Dampfes — den Siedepunkt — an.

Bei sehr genauen Siedepunktsbestimmungen, besonders bei hochsiedenden Flüssigkeiten, bedarf der direct beobachtete Siedepunkt noch einer Correctur, da sich ein Theil des Quecksilberfadens nicht in dem Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, mithin weniger warm ist als das übrige Quecksilber des Thermometers. Zu diesem Zwecke legt man an das Thermometer *a*, Fig. 16 (a. f. S.), mittelst eines Statives ein zweites, verschiebbares Thermometer *b* derartig dicht an, dass das Quecksilbergefäss dieses Thermometers sich in der Mitte von dem beim Sieden ausserhalb des Destillationsgefässes befindlichen Quecksilberfaden des Thermometers *a* befindet. Das Thermometer *b* ist durch eine Pappscheibe vor der strahlenden Wärme der Flamme zu schützen. Man beobachtet alsdann die Temperatur am Thermometer *a* und am Thermometer *b*, sowie die Länge des ausserhalb des Destillationsgefässes befindlichen Quecksilberfadens von *a*. Zeigt

Fig. 14. Fig. 15.



a die Temperatur T^0, *b* die Temperatur t^0, und ist die Länge des Quecksilberfadens $= N$, so ist zu dem direct beobachteten Siedepunkte $N\,[(T - t)\,.\,0{,}000\,154]$ zu addiren. 0,000 154 ist der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase für je 1^0 C. Angenommen *a* habe 150^0 C., *b* 30^0 C. angezeigt, und die Länge des aus dem Siedekolben herausragenden Quecksilberfadens habe 120^0 C. umfasst, so würde der corrigirte Siedepunkt $150 + 120\,[(150 - 30)\,.\,0{,}000\,154] = 152{,}2^0$ C. sein.

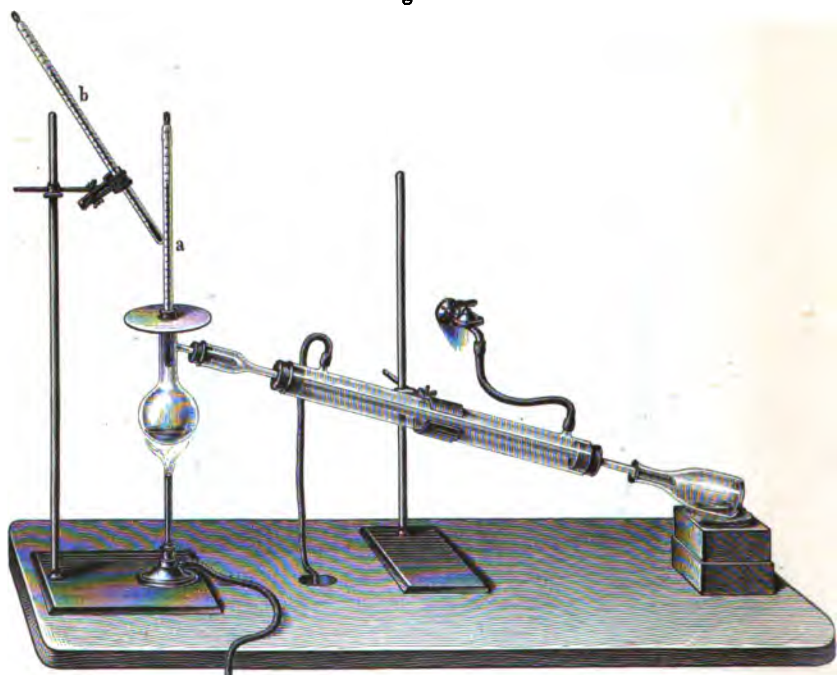
Die Correctur des Siedepunktes lässt sich umgehen, wenn man durch Anwendung von sehr langhalsigen Siedekolben oder durch Benutzung von Thermometern, deren Scala erst bei 100^0 C. oder 218^0 C. (dem Siedepunkte des Naphthalins) beginnt, bewirkt, dass sich der Quecksilberfaden ganz im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet.

Da der Siedepunkt von Flüssigkeiten auch durch den atmosphärischen Druck beeinflusst wird, so muss derselbe bei genauen Bestimmungen noch auf den

normalen Barometerstand von 760 mm umgerechnet werden. Nach Kopp geschieht dies mit annähernder Genauigkeit, wenn man für je 2,7 mm Differenz zwischen dem beobachteten und dem normalen Barometerstande 0,1° C. in Anrechnung bringt, und zwar bei niedrigerem Drucke diesen Werth addirt, bei höherem vom beobachteten Siedepunkte abzieht. Wäre z. B. der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei 748 mm Barometerstand = 150° C. gefunden, so hätte man diesem noch $\left(\frac{760 - 748}{2,7}\right) \times 0,1 = 0,44^0$ hinzuzufügen.

Körper, welche aus dem festen Aggregatzustande in den flüssigen übergehen können, bezeichnet man als schmelzbare; feste oder flüssige Körper, die ohne Zersetzung sich in Dampfform überführen lassen, als flüchtige oder destillirbare, solche, die diese Eigenschaften nicht besitzen, als nicht schmelzbare, bezüglich nicht flüchtige.

Fig. 16.



Bei dem Uebergange eines festen Körpers in den flüssigen Zustand oder eines flüssigen Körpers in Dampfform verschwindet stets ein Theil der angewendeten Wärme, sowohl für die Wahrnehmung durch das Gefühl, als auch durch das Thermometer. Genau dasselbe Quantum dieser scheinbar verschwundenen Wärme kommt wieder zum Vorscheine, sobald die betreffenden Körper in den ursprünglichen Aggregatzustand zurückverwandelt werden. Diese gebundene Wärmemenge bezeichnet man als latente. Diese Erscheinungen gründen sich auf die Zustandsveränderungen, welche die Molecüle eines Körpers bei dem Wechsel des Aggregatzustandes erleiden. Die für das Gefühl verschwundene Wärmemenge hat Verwendung zur Leistung einer Arbeit gefunden; sie ist es,

welche die Molecularzwischenräume erweitert und hierdurch den Molecülen eine erhöhte Beweglichkeit und Verschiebbarkeit, sowie lebhaftere Molecularbewegung verleiht, worauf ja, wie vorstehend erläutert ist, die Veränderung des Aggregatzustandes überhaupt beruht. In dem Maasse, wie die Molecüle die auf die angegebene Weise erhaltene Beweglichkeit durch äussere Einflüsse (Abkühlung, stärkeren Druck) wieder verlieren, die einzelnen Zwischenräume somit wieder die ursprüngliche Grösse annehmen, wird auch die als Kraft hierzu verwendete Wärmemenge wieder disponibel, sie wird frei und durch das Gefühl wieder wahrnehmbar.

Ein bekanntes Beispiel für dieses Gebunden-, Latentwerden von Wärme beim Wechsel des Aggregatzustandes ist folgendes: Mischt man 1 kg Wasser von 79° mit 1 kg Schnee von 0°, so schmilzt der Schnee und man erhält 2 kg Wasser von 0°. Alle Wärme also, welche das Wasser bei dem Erkalten von 79° auf 0° abgegeben hat, ist für das Thermometer verschwunden, sie ist lediglich dazu verwendet worden, um den Schnee zu verflüssigen, also festes Wasser von 0° in flüssiges Wasser von 0° zu verwandeln.

Die Wärmemenge, welche ein Körper bedarf, um aus einem Aggregatzustande in den anderen übergeführt zu werden, bestimmt man durch Wärmeeinheiten oder Calorien; hierunter ist die Wärmemenge zu verstehen, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 kg Wasser von 0° auf + 1° zu erhöhen.

Die Schmelzungswärme des Eises, also die gebundene oder latente Wärme des Wassers, ist nach vorstehendem Beispiele gleich 79, da zur Schmelzung von 1 kg Schnee 79 Wärmeeinheiten erforderlich waren.

Aehnlich wie bei dem Schmelzen eines festen Körpers Wärme gebunden wird, so findet häufig auch eine Wärmebindung statt, wenn ein fester Körper durch Auflösung in den flüssigen Zustand übergeführt wird. Die Erniedrigung der Temperatur in der entstehenden Lösung ist um so grösser, je reichlicher und je schneller die Lösung stattfindet. Eine noch bedeutendere Temperaturerniedrigung tritt ein beim Vermischen von leicht löslichen Salzen mit zerkleinertem Eis oder Schnee. In letzterem Falle wird das Eis durch das Lösungsbestreben des betreffenden Salzes zum Schmelzen gebracht und durch die hierbei latent werdende Wärme noch eine weitere Temperaturabnahme herbeigeführt. Auf diesem Verhalten beruhen die sogenannten Kältemischungen, von denen die in umstehender Tabelle angegebenen die gebräuchlichsten sind.

Tritt beim Auflösen eines festen Körpers in Wasser Erwärmung ein, so rührt diese Erscheinung daher, dass derselbe Krystallwasser unter einer Wärmeentwickelung bindet, welche grösser ist als der Wärmeverbrauch bei der Lösung selbst. Während z. B. das krystallisirte Chlorcalcium: $CaCl^2 + 6 H^2O$, beim Lösen in Wasser eine starke Temperaturerniedrigung veranlasst, tritt beim Auflösen des wasserfreien Chlorcalciums: $CaCl^2$, eine starke Erwärmung ein, da letzteres durch Aufnahme von Krystallwasser zunächst in erstere Verbindung übergeht.

Auf der Veränderung des Aggregatzustandes durch Wechsel der Temperatur beruht eine Reihe von chemischen Operationen, welche zu den wichtigsten und gebräuchlichsten des Laboratoriums gehören.

Unter Schmelzen oder Schmelzprocessen versteht man die Ueberführung eines oder mehrerer fester Körper in den flüssigen Aggregatzustand durch Zufuhr von Wärme. Der Zweck einer derartigen Operation kann ein verschiedener sein; z. B. die Trennung eines schmelzbaren Körpers von einem unschmelzbaren oder nur sehr schwer schmelzbaren — Ausschmelzen, Aussaigern —, die Vereinigung zweier oder mehrerer Körper zu einer gleichmässigen

	Temperaturerniedrigung von	bis
8 Thle. gepulverten Glaubersalzes mit 5 Thln. roher Salzsäure übergossen	+ 10° C.	— 17° C.
5 Thle. Glaubersalz, 4 Thle. verdünnter Schwefelsäure	+ 10° C.	— 17° C.
5 Thle. Salmiak, 5 Thle. Salpeter, 15 Thle. Wasser	+ 10° C.	— 12° C.
1 Thl. Salmiak, 1 Thl. Salpeter, 1 Thl. Wasser	+ 10° C.	— 25° C.
1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. Wasser	+ 10° C.	— 12° C.
2 Thle. Schnee, 1 Thl. Ammoniumnitrat	0° C.	— 17° C.
2 Thle. Schnee, 1 Thl. Kochsalz	0° C.	— 21° C.
4 Thle. Schnee, 1 Thl. Chlorammonium	0° C.	— 15° C.
1 Thl. Schnee, 1 Thl. verdünnter Schwefelsäure	— 7° C.	— 50° C.
4 Thle. Schnee, 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure	0° C.	— 20° C.
1 Thl. Schnee, 1 Thl. verdünnter Salpetersäure	— 7° C.	— 40° C.
1 Thl. Schnee, 2 Thle. krystallisirten Chlorcalciums	0° C.	— 30° C.
2 Thle. Schnee, 3 Thle. krystallisirten Chlorcalciums	0° C.	— 40° C.
1 Thl. Schnee, 1 Thl. Alkohol von 96 Proc.	+ 17,5° C.	— 20° C.

Masse — Legiren der Metalle —, die chemische Vereinigung verschiedener Stoffe zu einer neuen chemischen Verbindung etc. Geht nach der Beendigung des Schmelzprocesses die betreffende Masse wieder in den festen Aggregatzustand über, so geschieht dies meistens nur langsam und scheinbar ohne Temperaturerhöhung. Der Grund dieses nach den Begriffen der latenten Wärme scheinbar anomalen Verhaltens ist in dem Umstande zu suchen, dass das Erstarren in der Regel gleichzeitig von verschiedenen Punkten aus stattfindet und an diesen Stellen die zuerst fest gewordenen Theilchen ihre latente Wärme an die benachbarten abgeben, welche dadurch noch einige Augenblicke flüssig gehalten werden, um dann schliesslich ebenso wie jene fest zu werden. Da das Erstarren in der angeführten Weise ein allmäliges ist, so findet in Folge dessen auch nur eine allmälige Vertheilung und Abgabe der latenten Wärme statt, ohne dass sich dieselbe durch eine merkliche Temperaturerhöhung fühlbar macht. Anders gestalten sich dagegen die Verhältnisse bei einem plötzlichen Erstarren durch die ganze Masse. Erhitzt man z. B. Natriumacetat in einem Kölbchen, so schmilzt es in seinem Krystallwasser; lässt man sodann dasselbe, während der Hals des Kölbchens lose mit Baumwolle verstopft ist, langsam erkalten, so bleibt es flüssig, trotzdem es die Temperatur der umgebenden Atmosphäre angenommen hat, es zeigt die Erscheinung der sogenannten Ueberschmelzung. Lässt man aber einen Krystall von Natriumacetat hineinfallen, so erstarrt die ganze Masse auf einmal unter starker Wärmeentwickelung.

Legirungen und Gemische zeigen einen Schmelzpunkt, welcher von dem der Einzelbestandtheile verschieden, häufig sogar niedriger ist als derjenige des leichtschmelzbarsten der Bestandtheile (Rose'sches Metall).

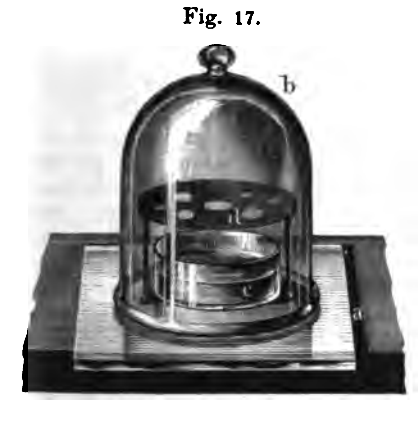
Verdunstung nennt man die Bildung von Dampf lediglich an der Oberfläche einer Flüssigkeit, wogegen das Sieden sich dadurch kennzeichnet, dass auch im Innern der betreffenden Flüssigkeit Dampf gebildet wird.

Als *Dämpfe* bezeichnet man luftförmige Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Drucke flüssig oder fest sind, somit also erst durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verminderung des Druckes den luftförmigen Aggregatzustand angenommen haben.

Gase kennzeichnen sich dagegen dadurch, dass sie auch bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Drucke luftförmig sind. Man bezeichnete Gase als *permanente*, wenn es weder durch starken Druck, noch durch starke Abkühlung gelang, dieselben flüssig oder fest zu machen; als *coërcibele*, wenn sie durch diese Mittel sich verdichten, condensiren, d. h. in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandeln liessen. Nachdem es jedoch in der Neuzeit gelungen ist, auch den Wasserstoff, den Sauerstoff, den Stickstoff etc. zu verflüssigen und theilweise in den festen Zustand überzuführen, ist der Begriff der permanenten Gase gefallen. Die scheinbare Permanenz gewisser Gase wurde durch den Umstand bedingt, dass man bei den Versuchen, dieselben zu verflüssigen, eine allgemeine Eigenschaft der Gase unberücksichtigt liess, welche nach *Andrews* ihre *kritische Temperatur* genannt wird. Bei allen Gasen beobachtet man eine bestimmte Temperatur, oberhalb welcher sie selbst durch den stärksten Druck nicht verflüssigt werden können; umgekehrt werden alle Flüssigkeiten oberhalb derselben Temperatur, selbst unter dem stärksten Drucke, in Gase verwandelt — *absolute Siedetemperatur*. Das Kohlensäureanhydrid, bei welchem diese Eigenthümlichkeit zuerst beobachtet wurde, lässt sich z. B. oberhalb 32,5° C. selbst durch den stärksten Druck nicht verflüssigen, während es unterhalb dieser Temperatur leicht zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann. Zur Verdichtung von Gasen ist daher nicht allein starker Druck, sondern auch eine gleichzeitige starke Abkühlung erforderlich.

Die Verdunstung einer Flüssigkeit wird um so schneller von Statten gehen, 1) je grösser die verdunstende Oberfläche, 2) je höher die bei der Verdunstung obwaltende Temperatur, 3) je geringer der Druck, welcher durch die Atmosphäre darauf lastet, und schliesslich 4) je kleiner das Quantum von Dämpfen ist, welches sich bereits in der Atmosphäre befindet. Diese Bedingungen sucht man bei den in den Laboratorien verwendeten Verdunstungsvorrichtungen möglichst einzuhalten.

Fig. 17.

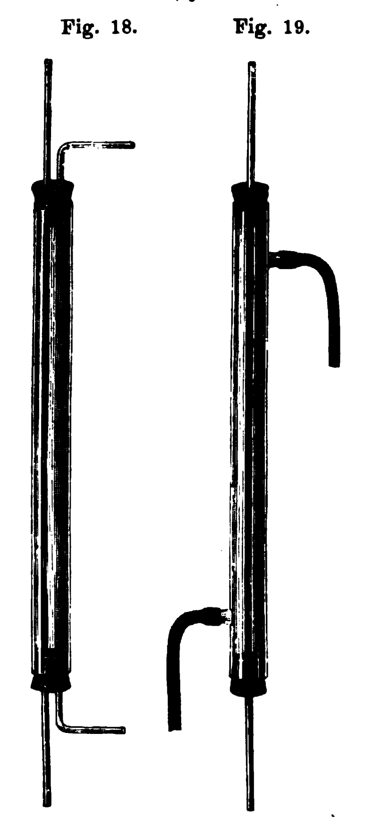


Verdunstung findet statt, wenn man die zu verdunstende Flüssigkeit in flachen Schalen wohl bedeckt, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt — *freiwillige Verdunstung* —, oder wenn man dieselbe in abgeschlossenen, lufterfüllten oder möglichst luftleer gemachten Räumen über Stoffen aufstellt, welche begierig Wasser anziehen (Chlorcalcium, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid etc.), und hierdurch die Verdunstung beschleunigen — *Verdunstung im Exsiccator*. Letztere Art der Verdunstung pflegt in der Weise zur Ausführung zu gelangen, dass man die Schale, welche die zu verdunstende Flüssigkeit enthält, über einem anderen flachen Gefässe, welches den wasserentziehenden Körper enthält, aufstellt, beide Schalen dann auf eine abgeschliffene Glasplatte stellt und sie mit einer Glasglocke, die des besseren Verschlusses

wegen an der Unterseite mit Fett oder Talg bestrichen ist, fest verschliesst (Fig. 17 a. v. S.). Soll die Verdunstung im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so ist dieselbe Vorrichtung nur auf dem Teller einer Luftpumpe aufzustellen, und mittelst letzterer die in der Glocke befindliche Luft auszupumpen.

Durch Verdunstung wird Wärme gebunden, und zwar um so mehr und um so wahrnehmbarer, je schneller die Verdunstung von Statten geht — Verdunstungskälte. Lässt man z. B. auf der Handfläche eine leicht flüchtige Flüssigkeit verdunsten — Aether, Alkohol —, so wird man das Gefühl der Kälte empfinden, weil der Hand die zum Verdampfen der Flüssigkeit nöthige Wärme entzogen wird. Die porösen Thonkrüge — Alcarazas —, deren man sich in Spanien etc. bedient, um Flüssigkeiten kühl zu halten, verdanken ihre Anwendung der Verdunstungskälte der durch die porösen Wände hindurchsickernden und verdunstenden Flüssigkeit.

Fig. 18. Fig. 19.



Eine noch grössere Beschleunigung als durch Druckverminderung erfährt das Verdunsten durch Wärmezufuhr von aussen — Abdampfen, Verdampfen —, und zwar um so mehr, je mehr sich die Temperatur der zu verdampfenden Flüssigkeit dem Siedepunkte derselben nähert.

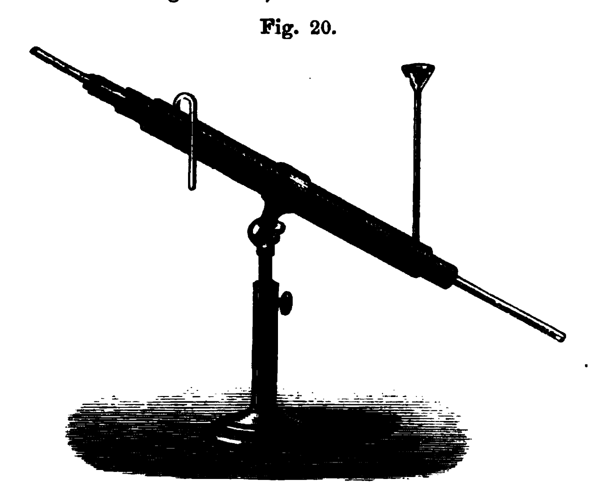
Unter Sieden oder Kochen versteht man die Ueberführung einer Flüssigkeit in Dampf durch Erhitzen bis zu dem Punkte, wo die im Innern derselben gebildeten Dampfblasen sich nicht mehr verdichten, sondern an die Oberfläche treten und hierdurch Aufwallen und Siedegeräusch verursachen. Wird eine Flüssigkeit erwärmt, so können sich im Innern derselben so lange keine Dämpfe bilden, bis die Temperatur noch nicht die des Siedepunktes erreicht hat. Der auf der erwärmten Flüssigkeit lastende Druck der Atmosphäre bewirkt, dass die unterhalb des Siedepunktes entstehenden Dampfblasen sich stets wieder verdichten, da dieselben erst in dem Momente des Siedens eine solche Spannung — Expansivkraft — erlangen, welche im Stande ist, dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten. Das Eigenthümliche des Siedens oder Kochens einer Flüssigkeit besteht also einestheils darin, dass alle derselben zugeführte Wärme zur Dampfbildung verwendet wird, anderentheils, dass die Dämpfe sich nicht bloss an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit bilden, mithin eine Spannung besitzen, welche den Druck der Atmosphäre aushält. Je geringer somit der Atmosphärendruck ist, um so leichter und schneller wird eine Flüssigkeit zum Sieden kommen. Durch eine verstärkte Erhitzung wird wohl die Dampfbildung beschleunigt und vermehrt, nicht

dagegen der Siedepunkt erhöht. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird nur dann erhöht, wenn der auf derselben lastende Druck durch irgend eine Vorrichtung eine Vermehrung erfährt (z. B. beim Kochen im Papin'schen Topfe).

Wird das Verdampfen von Flüssigkeiten in Apparaten oder Gefässen vorgenommen, welche gestatten, die entwickelten Dämpfe wieder in tropfbar flüssigen Zustand überzuführen und in letzterer Gestalt zu sammeln, so bezeichnet man eine derartige Operation als eine Destillation, die dazu verwendeten Apparate als Destillationsapparate. Die Destillation bezweckt, flüchtige Substanzen von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen zu scheiden. Die Einrichtung der Destillationsapparate ist je nach dem Grade der Flüchtigkeit des durch Destillation zu trennenden Körpers eine verschiedene. Eine der einfachsten Vorrichtungen dieser Art ist die folgende:

Die zu destillirende Flüssigkeit wird in einer tubulirten Retorte, deren Hals in einer Vorlage steckt, auf directer Flamme oder im Sandbade zum Sieden erhitzt. Die Abkühlung der Vorlage geschieht durch einfaches Eintauchen derselben in ein Gefäss mit kaltem Wasser oder indem man in geeigneter Weise ununterbrochen kaltes Wasser darauf fliessen lässt. Diese Art der Abkühlung genügt bei der Destillation von Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedepunkt haben, deren Dämpfe also leicht wieder in den tropfbar flüssigen Zustand übergeführt — condensirt — werden können (Salpetersäure, Schwefelsäure etc.). Sollen dagegen leicht flüchtige Substanzen der Destillation unterworfen werden, so ist die Verwendung besonderer, das Entweichen der Dämpfe möglichst vermeidender Kühlvorrichtungen erforderlich. Eine der brauchbarsten Vorrichtungen dieser Art ist der Liebig'sche Kühler, welcher meistens die durch Fig. 18, 19, 20 veranschaulichte Gestalt hat.

Fig. 20.

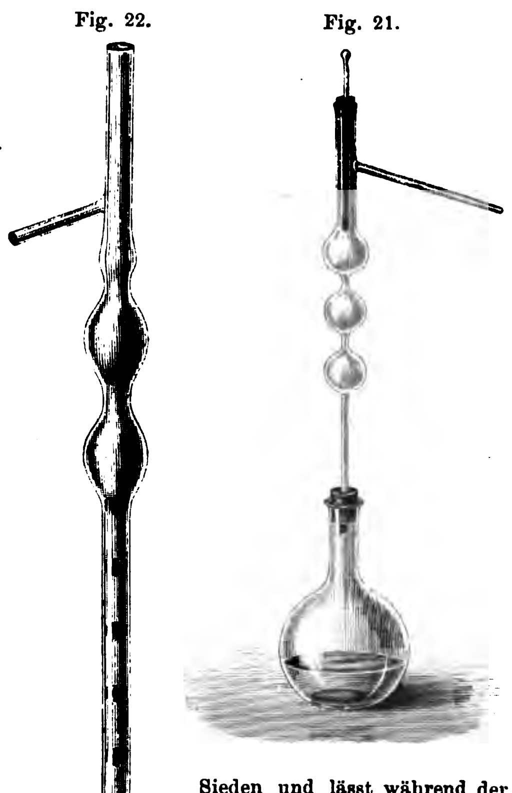


Zur Destillation in grösserem Maassstabe, wie zur Bereitung destillirter Wässer, ätherischer Oele etc. finden sogenannte Destillirblasen Verwendung. Dieselben bestehen aus einer kupfernen Blase, in welcher die zu destillirende Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird, und einem zinnernen Helme, welcher die entweichenden Dämpfe in die Kühlvorrichtung leitet. Die durch Condensation der Dämpfe in dem durch kaltes Wasser abgekühlten Kühlrohre gebildete Flüssigkeit — das Destillat — fliesst alsdann in ein untergestelltes Gefäss ab.

Haben die Bestandtheile einer Flüssigkeit, welche man der Destillation unterwerfen will, verschiedene Siedepunkte, so geht bei Beginn der Destillation zunächst der flüchtigste Antheil über; allmälig steigt dann die Temperatur, bis sie schliesslich bei dem Siedepunkte des am schwersten flüchtigen Bestandtheiles anlangt. Fängt man die bei den verschiedenen Temperaturen über-

gehenden Flüssigkeiten gesondert auf, so bezeichnet man einen solchen Process als **fractionirte Destillation**. Da jedoch hierbei zwischen den einzelnen Siedepunkten scharfe Grenzen nicht vorhanden sind, so ist es behufs einer möglichst vollständigen Scheidung der einzelnen Bestandtheile erforderlich, eine derartige Destillation mehrfach zu wiederholen.

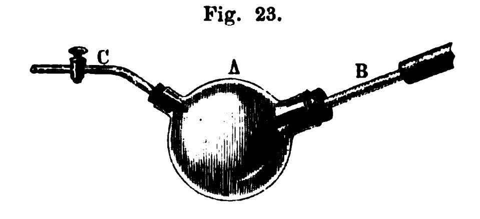
Fig. 22. Fig. 21.



Die fractionirte Destillation wird wesentlich beschleunigt, wenn man den Siedekolben mit einem Kugelrohre (Fig. 21) oder mit einem Linnemann'schen Destillationsaufsatze, welcher eine Anzahl Köpfchen aus Platindraht enthält (Fig. 22), versieht.

Um eine Flüssigkeit im luftverdünnten Raume zu destilliren, passt man den mit dem Destillationsapparate in Verbindung stehenden Kühler *B* (Fig. 23) luftdicht in die Vorlage *A* ein und verbindet letztere alsdann durch das Rohr *C* mit einer Wasserluftpumpe. Nachdem die Luft durch die Pumpe aus dem Apparate möglichst entfernt ist, erhitzt man die zu destillirende Flüssigkeit zum Sieden und lässt während der Destillation die Luftpumpe in Thätigkeit.

Fig. 23.



Je nachdem das der Destillation zu unterwerfende Material flüssig ist, bezüglich sich bei dem Erhitzen verflüssigt, oder dasselbe sowohl vor der Erhitzung, als auch während derselben fest ist, unterscheidet man zwischen **nasser** und **trockner Destillation**. Bei letzterer werden feste Substanzen in eisernen oder thönernen Retorten soweit erhitzt, dass sie eine Zersetzung erleiden und dadurch mehr oder minder flüchtige Destillate liefern. — Destillation des Holzes, der Knochen, der Steinkohlen etc.

In naher Beziehung zur Destillation steht die Sublimation. Man bezeichnet hiermit die Ueberführung eines flüchtigen festen Körpers in Dampfform und die Verdichtung dieser Dämpfe zu dem ursprünglichen festen Körper. Der Zweck der Sublimation besteht, ähnlich wie bei der Destillation, in der Trennung flüchtiger Körper von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen. Während jedoch der sublimirende Körper — das Sublimat — stets fest ist, ist der destillirende — das Destillat — wenigstens zunächst, stets tropfbar flüssig. Erhitzt man z. B. ein Körnchen Salmiak in einem trocknen Reagensglase, so verflüchtigt sich dasselbe, ohne jedoch vorher zu schmelzen — es sublimirt —, um sich an den kälteren Theilen des Glases wieder in fester Form abzusetzen.

Adhäsions- und Cohäsionserscheinungen.

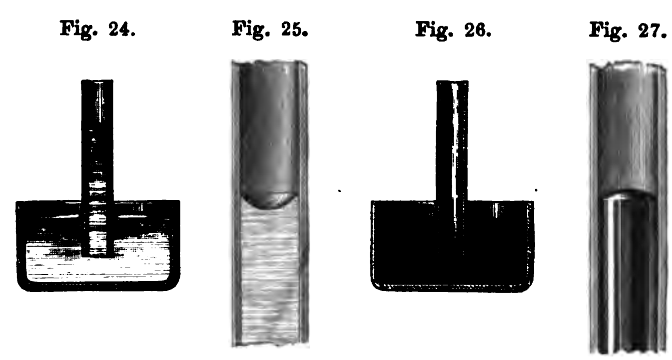
Hält man zwei möglichst ebene Glas- oder Metallplatten fest an einander, so bemerkt man, dass zu ihrer Trennung die Anwendung einer grösseren oder geringeren Kraft erforderlich ist. Aehnliches macht sich bemerkbar bei Berührung fester Körper mit Flüssigkeiten. Diese Anziehungskraft, welche zwischen den Oberflächentheilchen verschiedener Körper bei der Berührung mit einander wirkt, bezeichnet man als Adhäsion, wogegen die Anziehungskraft, welche die kleinsten Theile eines und desselben Körpers auf einander ausüben, als Cohäsion bezeichnet wird. Häufig ist die Kraft der Adhäsion grösser als die der Cohäsion; dies macht sich dadurch bemerkbar, dass ein Theil des einen Körpers, der in Berührung mit einem anderen gebracht ist, an jenem haften bleibt. Tauchen wir z. B. einen Glasstab in Wasser ein, so beobachten wir beim Herausnehmen das Anhaften von Wassertheilchen — ein Benetztwerden. Wird dagegen ein Glasstab in Quecksilber eingesenkt und wieder herausgenommen, so findet kein Anhaften des Quecksilbers statt — Glas wird von Quecksilber nicht benetzt. Während in dem ersten Falle die Adhäsion die Cohäsion überwiegt, ist in dem zweiten die Adhäsionskraft schwächer als die zwischen den einzelnen Quecksilbertheilchen waltende Cohäsion.

In der Adhäsionskraft finden eine Reihe täglicher Erscheinungen eine einfache Erklärung. So z. B. das Schreiben mit Kreide, Bleistift oder Tinte, das Kitten, Leimen, Löthen, das Versilbern, Vergolden etc. Ebenso sind eine Reihe chemischer Operationen, die zu den gebräuchlichsten des Laboratoriums gehören, auf die Lehre von der Adhäsion zurückzuführen. Eine für den Chemiker besonders interessante Art der Adhäsion ist die Capillarität. Man versteht hierunter das Bestreben von Flüssigkeiten, deren Adhäsion die Cohäsion der Einzeltheilchen überwiegt, an den Flächen fester Körper, besonders in engen Röhrchen (Haarröhrchen, Capillaren), emporzusteigen. Taucht man z. B. ein Glasröhrchen in Wasser ein, so steigt letzteres darin empor, und zwar um so höher, je enger das Röhrchen ist (Fig. 24 a. f. S.). Die Oberfläche einer derartigen Flüssigkeit, der Meniscus derselben, ist daher ein concaver — Capillarascension (Fig. 25). Anders verhält es sich bei Flüssigkeiten, bei denen die Cohäsion der einzelnen Theile grösser ist als die Adhäsion zu festen Körpern. Taucht man ein Glasröhrchen in eine derartige Flüssigkeit, z. B. in Quecksilber ein, so sinkt das Niveau in demselben, und zwar um so mehr, je enger das Rohr ist (Fig. 26). Die Oberfläche einer solchen Flüssigkeit, der Meniscus derselben, ist in Folge dessen ein convexer — Capillardepression (Fig. 27). Da poröse Körper, wie Fliesspapier, Leinwand, Filz, unglasirte Thonplatten etc., gleichsam aus einem Systeme derartiger Capillarröhrchen bestehen, so erklärt

sich hierdurch die Capillarität dieser Stoffe, sowie auch die Fähigkeit derselben Flüssigkeiten aufzusaugen.

Uebt die Flüssigkeit, welche mit derartigen porösen Körpern in Berührung gebracht wird, einen Druck auf letztere aus, so lässt sie sich durch die Poren der-

Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26. Fig. 27.



selben hindurchtreiben, und zwar wird dieses Hindurchsickern um so schneller von Statten gehen, je poröser der zu durchdringende Körper und je grösser der darauf lastende Druck ist. Hierauf beruht das Coliren und Filtriren von Flüssigkeiten. Will man feste Bestandtheile, welche in einer Flüssigkeit suspendirt sind, von letzterer trennen, so giesst man daher die Flüssigkeit in geeigneter Weise auf einen porösen Körper (Leinwand, Flanell, Fliesspapier etc.), welcher alsdann nur die Flüssigkeit hindurchfliessen lässt, dagegen die festen, darin suspendirten Theilchen zurückhält. Eine bei Filtration von dicken und schleimigen Flüssigkeiten sich besonders empfehlende Vorrichtung ist die der sogenannten Saugfilter (Fig. 28). Um das Zerreissen des Filters zu verhüten, ist in dem Trichter *a* ein anschliessender Platinconus *b* eingelegt, in welchen dann das vollständig anschliessende Filter *c* eingesetzt wird. Ist die zu filtrirende Flüssigkeit in das Filter *c* eingegossen, so wird durch Saugen mittelst einer geeigneten Saugvorrichtung — Wasserluftpumpe oder in deren Ermangelung einfaches Saugen mit dem Munde —, welche an dem Rohre *d* angebracht ist, in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefässe *e* ein luftverdünnter Raum hergestellt, und so durch Schaffung eines auf der zu filtrirenden Flüssigkeit lastenden Ueberdruckes die Filtration beschleunigt.

Fig. 28.



An Stelle einer Wasserluftpumpe kann man sich zur Beschleunigung der Filtration auch eines einfachen Aspirators bedienen, wie ihn Fig. 29 darstellt. *A* und *B* sind zwei gleich grosse, etwa 3 bis 5 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahne versehene Flaschen, von denen *A* mit Wasser gefüllt, *B* dagegen leer ist. Wird *A* möglichst hoch, *B* möglichst tief gestellt, so bewirkt das bei geöffneten Hähnen durch das Kautschukrohr *a* aus *A* in *B* ausfliessende Wasser eine Luftverdünnung in der oberen Flasche, die durch Ver-



Fig. 29.

bindung derselben mit dem Filtrirapparate *C* zur Beschleunigung der Filtration benutzt werden kann. Ist das gesammte Wasser aus *A* ausgeflossen, so genügt ein Wechsel in der Stellung, ein Umtausch der beiden Flaschen, um den Aspirator von Neuem in Thätigkeit zu setzen.

Bringt man zwei verschiedene Flüssigkeiten mit einander in directe Berührung, so werden dieselben sich entweder vollständig mit einander mischen, wenn die Adhäsion die Cohäsion der einzelnen Theilchen überwiegt — Wasser und Weingeist —, oder sie werden, der Ruhe überlassen, sich alsbald wieder trennen und sich entsprechend ihrem specifischen Gewichte über einander lagern, sobald die Cohäsion eine grössere ist, als die Adhäsion — Wasser und Oel. Die Mengung zweier mischbaren Flüssigkeiten vollzieht sich beim Schütteln oder Umrühren sehr schnell, sie findet aber auch statt bei vorsichtiger Schichtung der einzelnen Liquida. Schichtet man auf letzterwähnte Weise z. B. Wasser und Weingeist, so wird nach einiger Zeit eine gleichförmige Mischung der beiden Flüssigkeiten erfolgen. Diese Erscheinung der nach und nach eintretenden gleichförmigen Mischung zweier Flüssigkeiten bezeichnet man mit dem Namen der Diffusion. Die Diffusion von Flüssigkeiten vollzieht sich auch, wenn dieselben sich nicht in unmittelbarer

Berührung befinden, sondern durch eine poröse Substanz (vegetabilische oder thierische Membran) getrennt sind. Da jedoch die Poren der Membran verschiedenen Flüssigkeiten mit verschiedener Leichtigkeit einen Durchgang gestatten, so muss die Menge der Flüssigkeit entweder auf der einen oder auf der anderen Seite der Membran zunehmen. Bringt man z. B. eine Kochsalzlösung in einen, unten mit einer Membran verschlossenen Cylinder *a* (Fig. 30), und stellt dann denselben derartig in ein Becherglas *b* mit Wasser, dass das Niveau der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Cylinders gleich hoch ist, so wird man nach einiger Zeit ein Steigen des Flüssigkeitsniveaus in dem Cylinder *a* beobachten. Umgekehrt sinkt die Flüssigkeit in dem Cylinder, wenn sich die Salzlösung ausserhalb und das Wasser innerhalb desselben befindet. Diesen Austausch von Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand bezeichnet man als **Endosmose** oder **Diosmose**. Das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ist ein verschiedenes. Krystallisirbare Körper — **Krystalloidsubstanzen** — diffundiren leicht und schnell durch Membranen, wogegen unkrystallisirbare — **Colloidsubstanzen** — entweder gar nicht oder doch nur sehr schwer hindurchgelassen werden. Dieses ungleiche Verhalten genannter Substanzen kann zur Trennung derselben benutzt werden. Der zu letzterem Zwecke zur Verwendung kommende Apparat heisst **Dialysator**, der Vorgang selbst **Dialyse**.



Fig. 30.

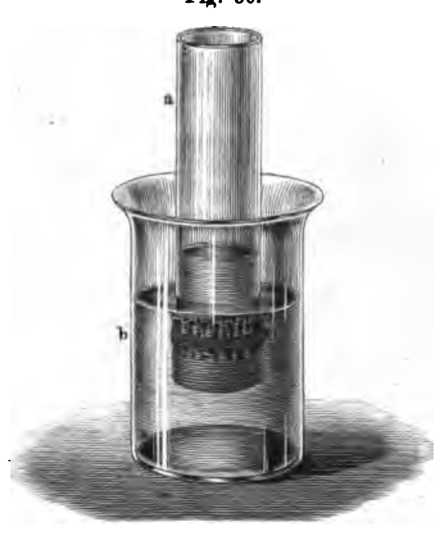


Fig. 31.



Zur Ausführung der Dialyse verschliesst man das eine Ende eines cylindrischen Gefässes (Fig. 31) straff mit feuchter thierischer Blase oder mit Pergamentpapier, bringt in das Innere desselben die zu dialysirende Flüssigkeit und taucht hierauf das Ganze einige Linien tief in ein zweites, nur Wasser enthaltendes Gefäss ein. Ueberlässt man dann den so vorgerichteten Apparat sich selbst, so diffundiren nach kürzerer oder längerer Zeit alle Krystalloide in das

äussere Wasser, wogegen die Colloide vollständig in dem inneren Cylinder zurückbleiben.

Ein ähnliches Verhalten wie Flüssigkeiten zeigen auch gasförmige Körper, wenn dieselben durch eine poröse Wand von einander getrennt sind. Man bezeichnet letztere Erscheinung als Diffusion der Gase oder Gasdiffusion.

Lösungen.

Bei der Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit findet eine Vereinigung der beiderseitigen Molecüle statt, indem die Anziehungskraft (Cohäsion), welche die Molecüle des festen Körpers zusammenhält, durch die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmolecüle überwunden wird. Die hierbei auftretenden Erscheinungen lehren, dass die Lösungen nicht als mechanische Gemenge aufzufassen sind, sondern vielmehr als chemische Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen (s. dort). Die Löslichkeit eines Körpers ist abhängig, besonders 1) von der Natur desselben, 2) von der Art des Lösungsmittels, 3) von der Temperatur und 4) von der Gegenwart bereits gelöster Körper. Von geringerem Einflusse ist der Druck, welcher auf dem Lösungsmittel lastet.

Die Menge eines Körpers, welche von einem Lösungsmittel zu einer homogenen Flüssigkeit aufgelöst wird, ist je nach der Natur desselben eine sehr verschiedene. Stoffe, von denen sich nichts löst, bezeichnet man als unlösliche (Kohle, Schwerspath etc.), solche, von denen verhältnissmässig nur wenig aufgenommen wird, als schwer oder wenig lösliche (Gyps, Aetzkalk etc.) und schliesslich solche, von denen grosse Mengen mit Leichtigkeit aufgelöst werden, als leicht lösliche (Jodkalium, Bromkalium etc.). Zieht ein Körper schon bei der Aufbewahrung an der Luft Feuchtigkeit an, um sich damit zu verflüssigen, so bezeichnet man denselben als einen zerfliesslichen oder hygroskopischen (Chlorcalcium, Aetzkali etc.). Die Menge, welche ein Lösungsmittel von einem Körper bei einer bestimmten Temperatur aufzulösen vermag, ist eine ganz constante. Die hierbei aufgenommene Menge des zu lösenden Körpers bezeichnet man, auf 100 Gewichtstheile des Lösungsmittels berechnet, als den Löslichkeitscoëfficienten des betreffenden Körpers. Wenn z. B. 100 Thle. Wasser bei 100° C. 39 Thle. Kochsalz zu lösen vermögen, so ist die Zahl 39 der Löslichkeitscoëfficient des Kochsalzes für 100° C.

Als Lösungsmittel werden verwendet: Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl etc. Hat ein Lösungsmittel von dem zu lösenden Körper so viel aufgenommen, als es bei der obwaltenden Temperatur davon zu lösen vermag, so bezeichnet man eine solche Lösung als eine gesättigte, im entgegengesetzten Falle dagegen als eine ungesättigte.

Eine Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels durch Zufuhr von Wärme erhöht im Allgemeinen die Lösungsfähigkeit desselben und vergrössert mithin den Lösungscoëfficienten des zu lösenden Stoffes. Erkalten derartig heiss gesättigte Lösungen, so scheidet sich ein Theil des aufgenommenen Körpers wieder in fester Gestalt aus, während ein anderer, dem Löslichkeitscoëfficienten für die Temperatur der Abkühlung entsprechender Theil, in Lösung verbleibt. Werden Stoffe aufgelöst, welche durch ihre Löslichkeitsverhältnisse von einander verschieden sind, so scheidet sich zunächst der schwerer lösliche aus, wogegen der leichter lösliche noch ganz oder theilweise in Lösung gehalten wird.

Einige Salzlösungen (Glaubersalz, Natriumacetat) machen jedoch von obiger Regel scheinbar eine Ausnahme, indem sie in der Wärme gesättigt, beim

ruhigen und vor Staub geschützten Erkalten flüssig bleiben, trotzdem sie bei jener Temperatur eine grössere Menge des betreffenden Körpers gelöst enthalten, als dem Löslichkeitscoëfficienten desselben für die niedrigere Temperatur entspricht. Die Berührung mit einem spitzen Glasstabe oder mit einem festen Partikelchen des in Lösung befindlichen Salzes ist in diesem Falle ausreichend, um die plötzliche Abscheidung des für jene Temperatur überschüssig gelösten Salzes zu bewirken. Solche Lösungen bezeichnet man als übersättigte. Diese Erscheinung findet eine Erklärung in dem Umstande, dass einige Salze die Fähigkeit besitzen, mit verschiedenen Krystallwassermengen zu krystallisiren, so dass, je nachdem sich in der Lösung das eine oder das andere Salz bildet, der Löslichkeitscoëfficient ein grösserer oder geringerer ist. So kennt man z. B. von dem Natriumsulfat zwei durch den Krystallwassergehalt unterschiedene Verbindungen:

$$Na^2SO^4 + 10H^2O \text{ und } Na^2SO^4 + 7H^2O.$$

Ersteres Salz, welches bei weitem weniger löslich ist als das zweite, bildet sich unter den gewöhnlichen Bedingungen, letzteres dagegen findet sich in den sogenannten übersättigten Natriumsulfatlösungen. Lässt man alsdann in eine derartige Lösung einen Krystall des gewöhnlichen Natriumsulfats hineinfallen, so wandelt sich das in Lösung befindliche wasserärmere Salz plötzlich in die schwerer lösliche, wasserreichere Verbindung um. Eine Folge davon ist, dass die gesammte Lösung unter Entwickelung von Wärme zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Bei der Erhöhung der Löslichkeit eines Körpers durch Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels beobachtet man in einigen Fällen, dass der Löslichkeitscoëfficient des betreffenden Körpers mit jedem Temperaturgrade um eine bestimmte Grösse zunimmt (Chlorkalium, Chlorbarium, Magnesiumsulfat). In den bei weitem häufigsten Fällen ist jedoch das Wachsthum des Löslichkeitscoëfficienten nicht an derartige Regelmässigkeiten gebunden, ja unter Umständen kann sogar die Löslichkeit durch Temperaturzunahme vermindert werden, so dass derartige Körper bei niederer Temperatur leichter löslich sind als bei höherer (Calciumhydroxyd, Calciumsulfat etc.). In anderen Fällen steigt die Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur, um darüber hinaus sich wesentlich zu vermindern; in Folge dessen wird dann eine Ausscheidung des gelösten Körpers bewirkt. So liegt z. B. das Maximum der Löslichkeit des Natriumsulfats bei 33 bis 34°; steigt die Temperatur der hierbei gesättigten Lösung über 34°, so findet eine Abscheidung von wasserärmerem Salz statt. Es beruht dieses Verhalten darauf, dass mit dem Steigen der Temperatur der Krystallwassergehalt der betreffenden Salze eine Aenderung erleidet, und in Folge dessen wasserärmere, schwerer lösliche Verbindungen gebildet werden.

Das Lösungsvermögen einer Flüssigkeit wird weiter dadurch beeinflusst, dass schon ein oder mehrere Körper von derselben aufgenommen sind. In den meisten Fällen wird hierdurch die Lösungsfähigkeit eine Verminderung erleiden, ohne jedoch für einen anderen Körper ganz aufgehoben zu werden. Flüssigkeiten, welche mit einem Körper vollständig gesättigt sind, können daher immerhin von einem anderen Stoffe noch reichliche Mengen aufnehmen.

Ueber die Wärmeentwickelung, bezüglich die Erzeugung von Kälte, welche häufig beim Lösen fester Körper beobachtet wird, s. S. 27.

Um bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit eines Körpers in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen, bringt man eine entsprechende Menge davon in ein weites Reagensglas, übergiesst dieselbe mit einem zur vollständigen Lösung ungenügenden Quantum des Lösungsmittels,

erwärmt die Mischung gelinde und lässt sie alsdann durch Eintauchen in Wasser von 15° C. erkalten. Zur Vermeidung einer Uebersättigung der Lösung stellt man hierauf die Mischung 24 Stunden bei Seite und rührt sie während dieser Zeit wiederholt mit einem scharfkantigen Glasstabe, die Wände des Reagensglases damit reibend, um. Die auf diese Weise erzielte Lösung ist schliesslich durch ein trockenes Filter in einen gewogenen Tiegel zu filtriren, die Menge derselben zu wägen, hierauf zu verdunsten und der verbleibende Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. abermals zu wägen.



Fig. 32.



Zur Bestimmung der Löslichkeit bei **höherer Temperatur** bedient man sich am geeignetsten des durch Fig. 32 illustrirten, von V. Meyer angegebenen Apparates. Die Auflösung des betreffenden Körpers wird mit einem Ueberschusse an fester Substanz in die etwa 40 ccm fassende Kugelröhre *a* gebracht, deren unteres Ende durch einen durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist. Die Oeffnung letzteren (in der Figur nicht sichtbaren) Stopfens wird durch den Glasstab *b* verschlossen. Das Kugelrohr *a* steckt unten in dem dickwandigen Stücke Kautschukschlauch *c*, welcher eine luftdichte Verbindung zwischen ihm und dem das trockne Papierfilter tragenden Trichter *f* herstellt. Letzterer befindet sich in der einen Oeffnung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens *g*, welcher

den für die Aufnahme des Filtrats bestimmten, etwa 30 bis 40 ccm fassenden Kolben *n* verschliesst. Die aus letzterem durch die hineinfiltrirende Flüssigkeit verdrängte Luft entweicht durch das damit in Verbindung stehende Chlorcalciumrohr *h*. Letzteres, sowie das obere Ende des Kugelrohres *a*, steckt in einem weiten Kautschukstopfen, welcher die die ganze Vorrichtung umschliessende (ungefähr 300 mm lange und 77 mm weite) Glasallonge *l* schliesst. Durch die Durchbohrung *m* kann ein Strom Wasserdampf in den Apparat geleitet werden. Vor dem Versuche wird der Kolben *n* mit dem Chlorcalciumrohre *h* (ohne Kork- oder Kautschukverschluss) gewogen und dann werden die Theile des Apparates verbunden. Das obere Ende von dem Chlorcalciumapparate *h* kann zweckmässig bei *i* noch mit einem anderen Chlorcalciumapparate verbunden werden, um das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Man leitet hierauf einen kräftigen Dampfstrom durch den Apparat, während man von Zeit zu Zeit durch Auf- und Abschieben des spiralig gewundenen Platin- oder Silberdrahtes *p* die Flüssigkeit und die ungelöste Substanz in dem Kugelrohre *a* mischt. Nach ungefähr 15 Minuten langem Durchleiten des Dampfstromes ist die Temperatur constant und besitzt dann die Lösung im Kugelrohre die Siedetemperatur des Wassers. Man öffnet hierauf, während fortdauernd Dampf durch den Apparat strömt, durch langsames Emporziehen des unten zugespitzten Glasstabes *b* das untere Ende von *a*, und lässt die gesättigte Lösung in das Kölbchen *n* filtriren. Nach beendigter Filtration lässt man erkalten, trocknet das Kölbchen *n* und das Chlorcalciumrohr *h* sorgfältig ab, wägt dieselben von Neuem, spült dann den Inhalt des Kölbchens in eine gewogene Schale oder einen gewogenen Tiegel und bestimmt den Abdampfungsrückstand.

Aehnlich wie die festen und flüssigen Körper von Flüssigkeiten gelöst werden können, ist dies auch bei gasförmigen der Fall; man bezeichnet eine derartige Lösung als Absorption. Die Menge des Gases, welche eine Flüssigkeit bis zur Sättigung absorbiren kann, ist für die verschiedenen Gase eine verschiedene. Sie hängt ab zunächst von der Natur des Gases und der des betreffenden Lösungsmittels, weiter aber auch von der Temperatur und dem Drucke. Im Allgemeinen ist die Absorbirbarkeit eines Gases umgekehrt proportional der Temperatur und direct proportional dem Drucke, den das zu lösende Gas auf das Lösungsmittel ausübt, oder mit anderen Worten, sie ist um so kleiner, je höher die Temperatur, um so grösser, je grösser der Druck ist. Auch feste Körper besitzen die Fähigkeit, gasförmige Stoffe an ihrer Oberfläche oder in ihren Poren in grösserer oder geringerer Menge aufzunehmen, ja bisweilen sie in Quantitäten, die das eigene Volum bedeutend übersteigen, zu verdichten. Namentlich kommt den porösen und fein vertheilten Körpern, wie Kohle, Platinschwamm etc., diese Eigenschaft in hohem Grade zu. So absorbirt z. B. frisch geglühte Buchsbaumkohle bei 12^0 und 723 mm Druck das 90fache ihres Volums an Ammoniakgas. Eine derartige Absorption von Gasen ist stets von einer Wärmeentwickelung begleitet, welche um so grösser ist, je heftiger die Absorption stattfindet, so dass sich die entwickelte Wärme unter Umständen bis zur Entzündung des absorbirenden oder absorbirten Körpers steigern kann (Selbstentzündung von Kohlen etc.). Eine sinnreiche Anwendung der Gasabsorption ist das Döbereiner'sche Feuerzeug. Das zur Entzündung des Wasserstoffgases benutzte fein vertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, den Sauerstoff zu verdichten (zu ozonisiren). Strömt nun der Wasserstoff auf einen solchen mit Sauerstoff beladenen Platinschwamm, so findet eine Vereinigung der beiden Gase zu Wasser mit solcher Heftigkeit statt, dass der Platinschwamm sich zum Glühen erhitzt und das nachströmende Wasserstoffgas entzündet. Auch feste Körper üben auf Dämpfe eine Anziehung aus, und führen sie in Folge dessen

in den flüssigen Aggregatzustand über. So besitzen z. B. Holz, Haare, Fischbein, von Chemikalien: Chlorcalcium, Pottasche etc., die Eigenschaft, den Wasserdampf aus der Atmosphäre anzuziehen und durch dessen Condensation zu Wasser, feucht zu werden. Derartige Körper bezeichnet man als hygroskopische.

Krystallisation.

In Vorstehendem wurde bereits erörtert, dass es die Cohäsionskraft ist, welche die gleichartigen Molecüle der Körper zu einem Ganzen vereinigt hält; dieselbe muss also nothwendiger Weise die Form und Gestalt derselben beeinflussen. Bei den meisten Körpern beobachtet man die Erscheinung, dass sie bei dem Uebergange aus dem gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande in den festen, vermöge der Cohäsionskraft das Bestreben haben, eine regelmässige, bestimmten Gesetzen unterworfene Gestalt anzunehmen. Derartige regelmässige, von ebenen Flächen unter bestimmten Winkeln begrenzte Körper bezeichnet man als Krystalle; die Erscheinung selbst als Krystallisiren, Krystallisation; die Körper, welche sie darbieten, als krystallisirbar (Quarz, Kalkspath, Alaun etc.). Körper, denen eine solche regelmässige Anordnung vollständig fehlt, nennt man amorph; die Erscheinung selbst Amorphie (Glas, Kreide, Leim etc.). Zeigen die Körper die Krystallform nur in sehr undeutlicher Weise, so dass letztere nur in dem Innern derselben oder auf dem Bruche bemerkbar ist, ja auch hier sich bisweilen nur mit bewaffnetem Auge erkennen lässt, so bezeichnet man solche Körper als krystallinisch (Marmor, Alabaster etc.). Die Ueberführung der Körper in den krystallisirten Zustand ist eine der gebräuchlichsten Methoden, um dieselben von fremden Beimengungen zu befreien, sie zu reinigen. Da die Krystallbildung sich am leichtesten bei dem Uebergange eines Körpers aus dem flüssigen Aggregatzustande in den festen vollzieht, so lässt man dieselben entweder in geschmolzenem Zustande langsam abkühlen oder man sucht sie aus ihren Lösungen in Wasser, Weingeist, Aether etc. abzuscheiden. Schmilzt man z. B. Schwefel in einem Tiegel und lässt denselben langsam erkalten, so bildet sich an der Oberfläche allmälig eine feste Kruste. Durchsticht man dieselbe, so dass der noch flüssige Schwefel ausfliessen kann, so findet man die dadurch entstandene Höhlung mit wohl ausgebildeten Krystallen angefüllt. Löst man andererseits einen krystallisirbaren Körper in einem Lösungsmittel auf und lässt dann die bei erhöhter Temperatur gesättigte Lösung erkalten, so scheidet sich ein Theil des aufgenommenen Körpers in Krystallen ab. Die nach dem Anschiessen der Krystalle übrig bleibende Lösung bezeichnet man als die Mutterlauge. Auch aus dieser kann ebenso wie aus den bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen durch Verdunsten des Lösungsmittels eine weitere Krystallisation erzielt werden. Die schliesslich hierbei eintretende Sättigung der Lösung mit dem aufgelösten, zu krystallisirenden Körper macht sich durch Abscheidung kleiner Krystalle an der Oberfläche — Salzhaut — bemerkbar.

Die Krystalle werden um so grösser und regelmässiger ausgebildet erhalten, je langsamer und ruhiger die Erkaltung oder Verdunstung vor sich geht.

Da jedem krystallisirbaren Stoffe eine eigenthümliche Krystallform zukommt, so sind die Formen, welche dieselben darbieten, ausserordentlich zahlreich und mannigfaltig. Trotzdem lassen sie sich nach dem grösseren oder geringeren Grade ihrer Symmetrie in sechs verschiedene Klassen oder Systeme — Krystallsysteme — ordnen. In jedem Krystalle kann man gewisse Richtungen —

Axen — unterscheiden, gegen welche die verschiedenen Flächen eine bestimmte symmetrische Lage haben. Je nach deren Lage, Zahl und Grösse unterscheidet man sechs verschiedene Krystallsysteme:

1. Das reguläre System,
2. Das quadratische System,
3. Das hexagonale System,
4. Das rhombische System,
5. Das monokline System,
6. Das trikline System.

I. **Das reguläre oder tesserale System** mit drei gleichen, zu einander rechtwinkligen Axen (Fig. 33).

$$ac = bd = fg.$$

Die Grundform dieses Systems, von der sich die anderen Formen am leichtesten ableiten, ist das Octaëder (Fig. 34), begrenzt von acht gleichseitigen Dreiecken (Krystallform des Alauns, des Magneteisens etc.). Durch Abstumpfung der sechs Octaëderecken entsteht die durch Fig. 35 illustrirte Form

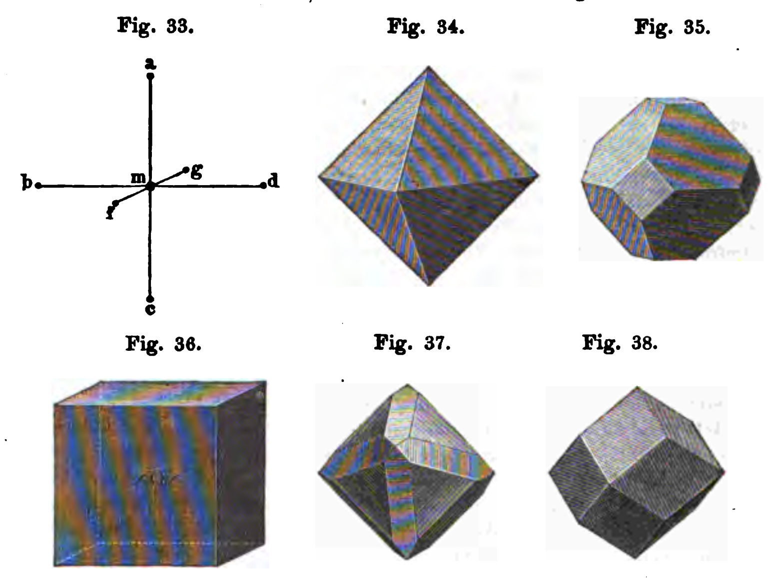


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35.

Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

(Krystallform des Chlorkaliums). Denkt man sich die Abstumpfung der Ecken so weit fortgesetzt, dass sich die Schnittflächen unter völligem Verschwinden der Octaëderflächen rings herum berühren, so resultirt der Würfel (Fig 36, Krystallform des Jodkaliums, Kochsalzes etc.).

Durch Abstumpfung der zwölf Octaëderkanten entsteht, je nach der Grösse der so erzielten neuen Flächen, zunächst die Form der Fig. 37 und zuletzt die Form der Fig. 38, des Rhombendodecaëders, bei welchem die Abstumpfungsflächen bis zu ihrer gegenseitigen Durchschneidung angewachsen sind (Krystallform des Granats, Phosphors, Boracits etc.). In ähnlicher Weise leiten sich auch die übrigen Formen des regulären Systems, wie die Vierundzwanzigflächner, die Pyramidenwürfel, das Tetraëder etc., vom Octaëder ab.

II. **Das quadratische oder tetragonale** (zwei- und einaxige) **System** mit drei zu einander rechtwinkligen Axen, von denen zwei gleich, die dritte dagegen länger oder kürzer als jene beiden ist.

$$bd = fg \lesseqgtr ac. \quad \text{(Fig. 39.)}$$

Die Grundform dieses Systemes ist das Quadratoctaëder (Fig. 40 und 41), begrenzt von acht gleichschenkeligen Dreiecken (Krystallform des Quecksilberjodids etc.). Durch Abstumpfung der horizontalen Kanten entsteht die quadratische Säule, Fig. 42 und 43 (Krystallform des Zinnsteins etc.). Durch Ab-

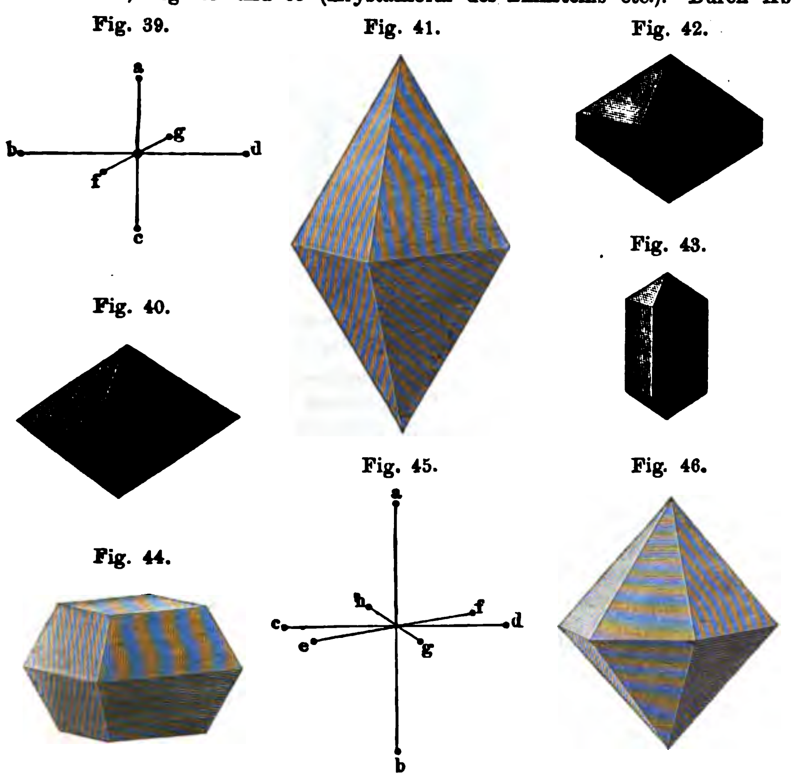


Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46.

stumpfung der oberen und der unteren Ecke des Quadratoctaëders resultirt die gewöhnliche Form des gelben Blutlaugensalzes (Fig. 44).

III. **Das hexagonale oder rhomboëdrische** (drei- und einaxige) **System** mit vier Axen, von denen die drei in einer Ebene liegenden einander gleich sind und sich unter einem Winkel von 60° schneiden, die vierte darauf senkrecht stehende Axe dagegen kleiner oder grösser ist, als jene drei anderen (Fig. 45).

$$cd = ef = gh; \quad ab \lesseqgtr cd,\ ef,\ gh.$$

Die Grundform des hexagonalen Systems ist die doppelt sechsseitige Pyramide (Fig. 46), begrenzt von zwölf gleichschenkeligen Dreiecken, aus welcher durch Abstumpfung der Kanten Formen wie Fig. 47 und 48 (a. f. S.) entstehen. Im hexagonalen Systeme krystallisiren unter Anderem der Quarz, der Kalkspath, das Arsen, das Wismuth, das Antimon, das Natriumnitrat etc.

IV. **Das rhombische** (ein- und einaxige, zwei- und zweigliedrige) **System** mit drei rechtwinkelig zu einander stehenden ungleichen Axen (Fig. 49). Grundform: das rhombische Octaëder, begrenzt von acht ungleichseitigen aber congruenten Dreiecken (Fig. 50). Von bekannteren Körpern krystallisiren in dem

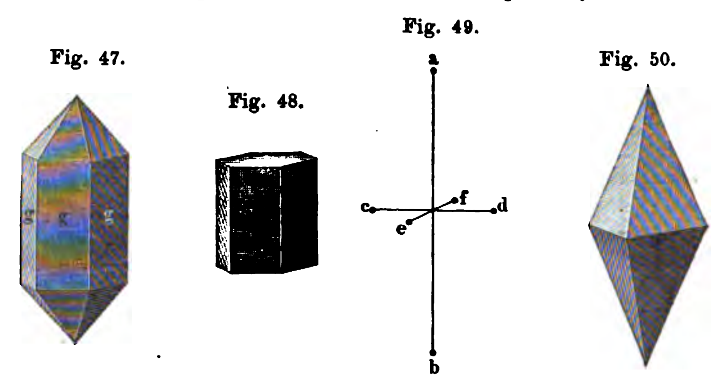


Fig. 47. Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50.

rhombischen Systeme der Arragonit, der Schwefel, der Schwerspath, der Salpeter, das Magnesiumsulfat, das Zinksulfat, der Brechweinstein etc.

V. **Das monokline oder klinorhombische** (monoklinometrische, zwei- und eingliedrige) **System** mit drei ungleichen Axen, von denen — *ab* und *cd* — sich schiefwinkelig schneiden, die dritte *ef* aber rechtwinkelig zu diesen beiden gestellt ist (Fig. 51). Als Grundform dieses Systemes gilt das monokline oder klinorhombische Octaëder (Fig. 52), begrenzt von acht, zweierlei

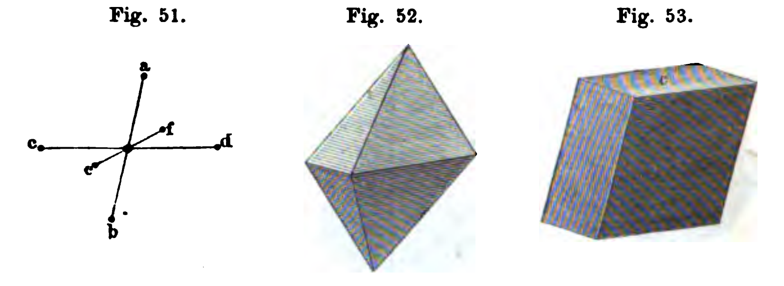


Fig. 51. Fig. 52. Fig. 53.

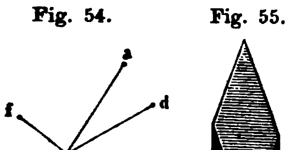
ungleichseitigen Dreiecken, von denen die vorderen andere Neigung gegen die Axen haben als die hinteren. Von diesem leitet sich die charakteristischste und häufigste Form dieses Systemes, die schiefe rhombische Säule oder das monokline Prisma ab (Fig. 53). In dem monoklinen Systeme krystallisiren Gyps, Schwefel (geschmolzen), Glaubersalz, Eisenvitriol, Rohrzucker, Oxalsäure, Weinsäure etc.

VI. **Das trikline oder klinorhomboidische** (ein- und eingliedrige) **System** ist durch drei ungleiche, zu einander schiefwinkelige Axen charakterisirt (Fig. 54). Als Grundform dieses von allen Krystallsystemen am wenigsten Symmetrie zeigenden Systemes ist das trikline Octaëder, dessen obere Flächen alle verschieden gegen die drei Axen geneigt sind, zu betrachten (Fig. 55). Von dieser Form leitet sich die häufiger vorkommende schiefe rhom-

boidische Säule ab. Es krystallisiren in diesem Systeme unter Anderem der Axinit, der Albit, der Kupfervitriol, das Kaliumdichromat etc.

Eine scheinbar von den vorstehenden Krystallsystemen abweichende Gestalt besitzen die sogenannten Halbflächner oder die hemiëdrischen Krystalle. Es tritt nämlich bei gewissen Krystallen bisweilen der Fall ein, dass die eine Hälfte der Flächen vollständig verschwindet, während die andere Häfte der Flächen sich in entsprechendem Maasse ausdehnt. So ist z. B. der Vierflächner oder das Tetraëder die hemiëdrische Form des regulären Octaëders, das Rhomboëder die der sechsseitigen Pyramide etc.

Fig. 54. Fig. 55.



Besitzt ein Körper die Fähigkeit in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren, so bezeichnet man denselben als polymorph oder heteromorph. Findet er sich in zwei verschiedenen Krystallformen, so heisst er dimorph (Schwefel, Calciumcarbonat etc.); kommt er in drei verschiedenen Krystallformen vor, trimorph (Titansäure).

Verbindungen, welche bei analoger chemischer Zusammensetzung in gleicher oder sehr ähnlicher Form gleicher Krystallsysteme krystallisiren, nennt man isomorph. Derartige Körper besitzen nicht allein die Fähigkeit, in beliebigen Verhältnissen zusammen resp. über einander zu krystallisiren, sondern auch die Eigenthümlichkeit, sich gegenseitig in ihren Bestandtheilen zu vertreten, ohne dass die Krystallform der betreffenden Verbindung dadurch eine Aenderung erleidet. Isomorph sind z. B. die verschiedenen Alaune, die schwefelsauren und selensauren Salze, die phosphorsauren und arsensauren Salze. In dem gewöhnlichen Alaun: $Al^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O$, kann das Aluminium ($Al^2$) durch Eisen ($Fe^2$), Chrom ($Cr^2$), Mangan ($Mn^2$), das Kalium ($K^2$) durch Natrium ($Na^2$), Ammonium $(NH^4)^2$, Rubidium (Rb^2), Cäsium (Cs^2) ersetzt werden, ohne dass dadurch eine Aenderung der Krystallform herbeigeführt wird. Bringt man daher einen Krystall von gewöhnlichem Alaun in eine Lösung von Chromalaun, so vergrössert er sich wie in seiner eigenen Lösung. Diese Erscheinung findet eine Erklärung in der gleichen atomistischen und molecularen Structur der isomorphen Körper, d. h. in der übereinstimmenden Art der Zusammensetzung und Gruppirung ihrer einzelnen Bestandtheile.

Auf Cohäsionsverhältnisse sind ferner eine Reihe von Erscheinungen zurückzuführen, welche bei der Charakterisirung der einfachen und zusammengesetzten Körper wichtige Anhaltspunkte liefern, wie z. B. die Härte, die Festigkeit, die Sprödigkeit, die Elasticität, die Dehnbarkeit, die Geschmeidigkeit etc. Aehnliches gilt auch von der äusseren Beschaffenheit der Flüssigkeiten, welche man je nach dem Grade der Cohäsion als dünnflüssige, dick- oder zähflüssige etc. zu bezeichnen pflegt.

Einzelne Elemente besitzen die Eigenthümlichkeit, in verschiedenen, besonders physikalisch von einander abweichenden Zuständen aufzutreten, so dass man dieselben für ganz verschiedene Körper halten könnte, wenn nicht die Möglichkeit vorläge, sie aus dem einen Zustande in den anderen überzuführen, und wenn sie nicht bei Behandlung mit Agentien qualitativ und quantitativ die gleichen Zersetzungsproducte lieferten. Solche Erscheinungen bezeichnet man mit dem Namen Allo-

tropie, derartige verschiedene Zustände als allotrope Modificationen eines und desselben Körpers. So tritt z. B. der Kohlenstoff in drei allotropen Modificationen, als Diamant, als Graphit und als amorphe Kohle; der Phosphor als farblose, krystallisirbare und als rothe, amorphe Modification auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, dass sich bei Bildung der Molecüle jener allotropen Elemente eine ungleiche Anzahl von Atomen eines und desselben Elementes zum Molecül vereinigt hat.

C. Allgemeine chemische Beziehungen.

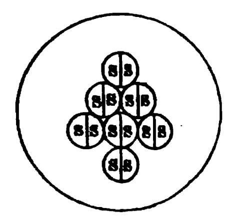
Bei einer näheren Betrachtung der uns umgebenden Körperwelt finden wir, dass nur ein kleiner Theil der Körper durch Einwirkung chemischer oder physikalischer Kräfte nicht weiter zerlegt werden kann, d. h., dass es nur bei einer kleinen Anzahl von Körpern mit den uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Mitteln vorläufig nicht gelingt, Stoffe aus denselben abzuscheiden, welche von den ursprünglichen verschieden sind; eine ausserordentlich grosse Zahl von Körpern zerfällt dagegen hierbei in zwei oder mehrere verschiedenartige Stoffe.

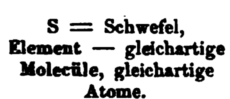
Diejenigen Körper, welche sich weder physikalisch noch chemisch weiter in andere Stoffe zerlegen lassen, bezeichnet man als einfache oder als Elemente, auch wohl als Grund- oder Urstoffe. Im Gegensatz hierzu werden solche Körper, die in Folge chemischer Einwirkung in zwei oder mehrere andere, von dem ursprünglichen verschiedene Stoffe zerfallen, zusammengesetzte genannt.

Während man das Wasser, wie bereits früher erwähnt, durch Einwirkung gewisser Agentien in zwei von demselben vollständig verschiedene Stoffe, den Wasserstoff und den Sauerstoff, zerlegen kann, ist es bisher auf keinerlei Weise gelungen, letztere Stoffe noch weiter zu spalten. Das Wasser zählt somit zur Gruppe der zusammengesetzten Körper, wogegen der Wasserstoff und der Sauerstoff als Elemente zu bezeichnen sind. Aehnliche Erscheinungen lassen sich auch bei dem Schwefelantimon beobachten. Auch dieses ist ein zusammengesetzter Körper, da es sich durch geeignete Mittel in zwei Stoffe, den Schwefel und das metallische Antimon, zerlegen lässt, wogegen letztere beiden Körper, die bis jetzt nicht weiter gespalten werden konnten, zu den einfachen Stoffen oder den Elementen zu zählen sind.

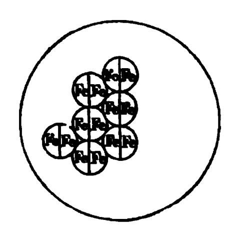
Die Zahl der einfachen Stoffe, welche man vorläufig aus der Unzahl von zusammengesetzten abgeschieden hat, ist verhältnissmässig eine geringe, sie beträgt gegenwärtig etwa 70. Man bezeichnet dieselben der Kürze wegen, auf Vorschlag von Berzelius, mit den Anfangsbuchstaben oder mit Abkürzungen ihrer lateinischen Namen. Die Unzerlegbarkeit dieser 70 Stoffe ist jedoch nur eine relative, denn wenn sie uns auch vorläufig als einfache erscheinen, da wir sie mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln nicht weiter zerlegen können, so dürfte es doch vermessen sein zu behaupten, dass es nicht einer späteren Generation von

Chemikern gelingen könne, das eine oder das andere der jetzigen Elemente als einen zusammengesetzten Stoff zu charakterisiren, ebenso wie es der fortschreitenden Wissenschaft bereits gelungen ist, einzelne der früher als Elemente angesehenen Körper weiter zu zerlegen. — Berücksichtigt man die Constitution der Materie, so lassen sich die Elemente auch als Aneinanderlagerungen von Molecülen definiren, deren Atome unter sich gleichartig sind, wogegen zusammengesetzte Körper sich als Aneinanderlagerungen von Molecülen auffassen lassen, deren Atome unter sich verschiedenartig sind:

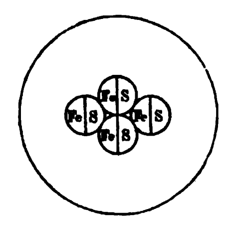




S = Schwefel, Element — gleichartige Molecüle, gleichartige Atome.



Fe = Eisen, Element — gleichartige Molecüle, gleichartige Atome.



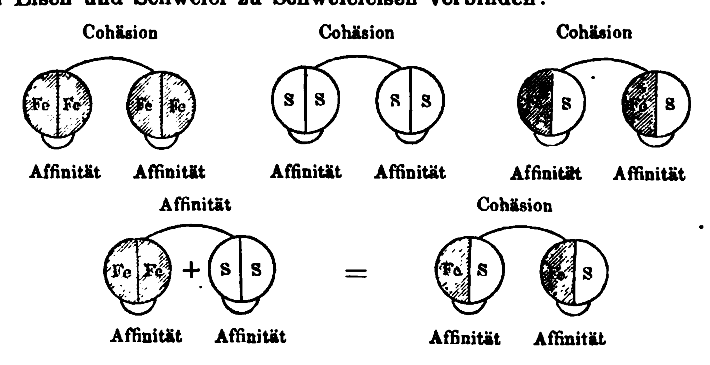
FeS = Schwefeleisen, zusammengesetzter Körper, gleichartige Molecüle, verschiedenartige Atome.

Es gelingt indessen nicht nur, zusammengesetzte Körper in einfache zu zerlegen — Analyse —, sondern auch umgekehrt, wie bereits angedeutet, zusammengesetzte aus einfachen zu bilden — Synthese. — Derartige, durch Vereinigung zweier oder mehrerer einfacher Stoffe zu einem homogenen Ganzen, entstehende Individuen bezeichnet man als chemische Verbindungen. Da solche Vereinigungen zu chemischen Verbindungen stets nach bestimmten, unveränderlichen Verhältnissen vor sich gehen, so hat man eine chemische Verbindung auch als eine Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente nach festen, bestimmten Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen, physikalisch gleichartigen Körper definirt. Eine chemische Verbindung charakterisirt sich somit einestheils durch ihre physikalische Gleichartigkeit, Homogenität, und anderentheils besonders noch dadurch, dass die einzelnen darin enthaltenen Bestandtheile sich nur nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen vereinigen. Gerade in diesen beiden Eigenschaften liegt der Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einem mechanischen Gemenge, welches die betreffenden Bestandtheile in willkürlichen Verhältnissen enthält, keine homogene Masse bildet und somit auch schon durch mechanische Mittel in seine Bestandtheile wieder zerlegt werden kann. Das Beispiel des Schwefeleisens dürfte diese Unterschiede genügend erläutern.

Mengt man fein vertheiltes Eisen innig mit gepulvertem Schwefel, so dass mit unbewaffnetem Auge weder der eine noch der andere Bestandtheil mehr zu entdecken ist, so hat das Gemisch den Charakter eines mechanischen Gemenges trotz dieser anscheinenden Gleichartigkeit der Masse nicht verloren.

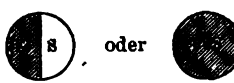
Schon mit der Loupe oder mit dem Mikroskope werden wir die beiden Bestandtheile mit genügender Schärfe als unverändert neben einander erkennen; ferner wird sich durch mechanische Mittel: Behandeln mit einem Magneten, oder Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel auflöst, eine factische Trennung beider Bestandtheile mit Leichtigkeit ausführen lassen. Erhitzt man dagegen dieses Gemenge vorsichtig, so findet eine mehr oder minder heftige Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen zu einem neuen Körper, dem Schwefeleisen, statt, welcher in allen seinen Eigenschaften sich als eine chemische Verbindung charakterisirt. Das Schwefeleisen besitzt eine vollständige Gleichartigkeit (Homogenität) seiner Masse, denn weder Schwefel noch Eisen lassen sich auf mechanische Weise daraus isoliren, ebenso hat diese Vereinigung in dem unveränderlichen Verhältnisse von 56 Gewichtstheilen Eisen zu 32 Gewichtstheilen Schwefel stattgefunden. — Wäre ein Ueberschuss von Schwefel oder von Eisen in jenem Gemenge vorhanden gewesen, so würde derselbe keinerlei Antheil an der Bildung jener chemischen Verbindung genommen haben und würde ebenso wie aus dem ursprünglichen Gemenge haben mechanisch entfernt werden können.

Die Kraft, vermöge deren sich zwei oder mehrere Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, bezeichnet man als chemische Anziehungskraft, chemische Verwandtschaft oder Affinität. Dieselbe unterscheidet sich wesentlich von der rein physikalischen, den Aggregatzustand bedingenden Kraft der Cohäsion. Während letztere nur wirksam ist zwischen den einzelnen Molecülen eines und desselben Körpers, sie also nur gleichartige Molecüle vereinigt und zusammenhält, wirkt die Affinität nur zwischen verschiedenartigen Molecülen, indem sie deren Atome zu neuen, von den ursprünglichen Molecülen verschiedenen — zu Molecülen chemischer Verbindungen — vereinigt. Die Affinität kommt jedoch auch zwischen gleichartigen Körpern zur Geltung, denn sie ist die Kraft, welche die Atome innerhalb der betreffenden Molecüle zusammenhält, gleichgültig ob diese Atome gleichstoffig sind oder nicht. So werden z. B. die einzelnen Molecüle im Eisen, im Schwefel und in deren Verbindung, dem Schwefeleisen, durch Cohäsion zusammengehalten, wogegen die Atome innerhalb dieser Eisen-, Schwefel- und Schwefeleisenmolecüle durch Affinität vereinigt sind; ebenso ist es als eine Wirkung der Affinität zu bezeichnen, wenn sich Eisen und Schwefel zu Schwefeleisen verbinden:



Das Wesen einer chemischen Zersetzung oder Zerlegung kann somit nur in der Aufhebung der zwischen den Bestandtheilen des zu zersetzenden Körpers obwaltenden Affinität bestehen, dagegen ein synthetischer Process, d. h. der Aufbau einer chemischen Verbindung aus ihren Bestandtheilen, sich nur durch das Eintreten der Affinitätswirkung vollziehen.

Bei Betrachtung dieser Vereinigungen von Elementen durch chemische Affinität zu zusammengesetzten Körpern kann man die Frage aufwerfen: Sind in den chemischen Verbindungen die Elemente, aus denen dieselben sich gebildet haben, noch unverändert mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften vorhanden oder nicht? Das heisst mit anderen Worten: Nehmen die eine chemische Verbindung bildenden Elemente innerhalb derselben gesonderte Räume ein, oder haben sie sich hierbei gegenseitig durchdrungen? Findet also das Molecül des Schwefeleisens in der Formel



einen entsprechenden Ausdruck?

Eine Reihe von Beobachtungen spricht für eine gesonderte Raumerfüllung. Zunächst lassen sich die elementaren Bestandtheile aus allen chemischen Verbindungen durch geeignete Mittel wieder abscheiden, und zwar so, dass die Qualität und die Quantität derselben vor dem Eintritte in die betreffende Verbindung und nach der Wiederabscheidung aus derselben vollständig gleich ist. Aus dieser Unveränderlichkeit der Elemente hat man den Schluss gezogen, dass dieselben in den chemischen Verbindungen noch als solche vorhanden sind, sie mithin von einander getrennnte Räume innerhalb des Molecüls der Verbindung einnehmen. Noch mehr als dieser Umstand drängt die Erscheinung der Isomerie, welche bei den organischen Verbindungen in überraschender Mannigfaltigkeit auftritt, zu einer derartigen Annahme hin, da nur mit Hülfe der letzteren diese Erscheinungen eine einfache und bündige Erklärung finden. (Siehe II. organischen Theil.)

Von den Verbindungen nach festen, unveränderlichen Verhältnissen oder den chemischen Verbindungen im engeren Sinne einestheils und den mechanischen Gemengen anderentheils, hat man die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen oder die Verbindungen im weiteren Sinne zu unterscheiden. Zu diesen zählen die Lösungen fester, flüssiger oder gasförmiger Körper in Flüssigkeiten, die Gemische von Gasen, die Legirungen von Metallen, die aus isomorphen Verbindungen bestehenden Krystalle (siehe S. 45) etc. Diese Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen unterscheiden sich von den eigentlichen chemischen Verbindungen zunächst dadurch, dass die Anzahl der möglichen Mengenverhältnisse der Einzelbestandtheile eine unendlich grosse, an gewisse Grenzen nur selten gebundene ist, und weiter

auch insofern, als eine Aenderung in ihrem Zusammensetzungsverhältnisse der Gleichartigkeit oder Homogenität derselben keinen, den Eigenschaften der durch diese Aenderung resultirenden neuen Verbindung nur sehr geringen Eintrag thut. Bei den Verbindungen nach festen Verhältnissen oder den chemischen Verbindungen im engeren Sinne bedingt dagegen schon die kleinste Aenderung in dem Zusammensetzungsverhältnisse das Entstehen ungleichartiger Substanzen, die Bildung von Verbindungen mit wesentlich anderen Eigenschaften. So sind z. B. in dem rothen Quecksilberoxyde, einer chemischen Verbindung im engeren Sinne, 92,59 Thle. Quecksilber mit 7,41 Thln. Sauerstoff unabänderlich vereinigt; entzieht man demselben auf irgend eine Weise eine geringe Menge Sauerstoff, so entsteht eine ungleichartige Substanz, ein mechanisches Gemenge aus metallischem Quecksilber und Quecksilberoxyd. Entzieht man dagegen einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, z. B. einer Auflösung von Kochsalz in Wasser, einen Theil des Wassers, indem man dieselbe durch Abdampfen concentrirt, so erleidet hierdurch die Homogenität der Lösung absolut keinen Eintrag, wenn auch die Eigenschaften derselben in Bezug auf specifisches Gewicht, Siedepunkt etc. ein wenig verändert worden.

Der Unterschied schliesslich zwischen mechanischen Gemengen und Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen beruht in der Gleichartigkeit oder Homogenität, welche ersteren vollständig fehlt, letzteren dagegen eigenthümlich ist.

Die Affinität oder die chemische Anziehungskraft ist zwischen den verschiedenen Körpern eine verschieden grosse, ja sie kann sogar bei einem und demselben Körper unter verschiedenen Umständen variiren, da es eine Anzahl von Momenten giebt, welche dieselbe wesentlich beeinflussen, die Stärke dieser Kraft vermehren, vermindern oder ganz aufheben können. Die wichtigsten Momente, welche fördernd auf die Vereinigung zweier und mehrerer Elemente zu einer chemischen Verbindung wirken, sind folgende:

1. Die innige Berührung. Sollen sich Körper zu einer chemischen Verbindung vereinigen, so ist es zunächst erforderlich, dass sie in möglichst unmittelbare Berührung mit einander gelangen. Sind die betreffenden Stoffe daher fester Natur, so müssen sie möglichst fein gepulvert sein, um durch die feine Vertheilung die Wirkung der Affinität zu ermöglichen, die nur in unmittelbarster Nähe zur Geltung kommt. Jedoch nur in verhältnissmässig seltenen Fällen lässt sich durch inniges Mengen fester Körper eine solche Annäherung der betreffenden Molecüle herbeiführen, dass die chemische Verwandtschaft zur Wirkung kommt. Wesentlich günstiger gestalten sich schon die Verhältnisse, wenn einer der bezüglichen Körper ein flüssiger oder ein gasförmiger ist, und noch vortheilhafter natürlich, wenn alle zu verbindenden Substanzen flüssig oder gasförmig sind, da dann die gegenseitige Berührung der verschiedenen Molecüle am innigsten ist. So lässt sich z. B. keine chemische

Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen durch einfaches Zusammenreiben, trotz der feinsten Vertheilung, bewerkstelligen, wogegen wir eine äusserst heftige Vereinigung beobachten, wenn fein vertheiltes Eisen in geschmolzenen, also flüssigen, oder in dampfförmigen Schwefel eingetragen wird. Dieser Umstand mag auch wohl die Veranlassung zu dem von den älteren Chemikern aufgestellten, jedoch nur theilweise richtigen Satze: „*Corpora non agunt, nisi fluida*“ gewesen sein.

Auf dem Principe einer möglichst innigen Berührung der betreffenden Körper beruhen auch die Verbindungserscheinungen, welche man als Contact- oder katalytische Wirkung zu bezeichnen pflegt. Gewisse feste Körper besitzen nämlich, wenn dieselben sich in feiner Vertheilung befinden, die Fähigkeit, Gase an ihrer Oberfläche zu verdichten, die Molecüle derselben also in eine sehr innige Berührung mit einander zu bringen und hierdurch eine chemische Vereinigung der verdichteten Gase zu bewirken, ohne dass indessen die jene Wirkung ausübende Substanz selbst dabei eine Veränderung erleidet. Zu diesen Substanzen gehört z. B. das fein vertheilte Platin, der sogenannte Platinmohr oder Platinschwamm, welcher die Fähigkeit besitzt, ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff sofort zu Wasser zu vereinigen (s. S. 40), ohne selbst dabei eine Veränderung zu erleiden. Auch die Holzkohle und das gepulverte Glas zeichnen sich, wenn auch in geringerem Maasse, durch diese Eigenthümlichkeit aus.

2. Der Wechsel der Temperatur. Obwohl eine Reihe von chemischen Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so giebt es doch eine viel grössere Zahl von Processen, welche sich erst bei erhöhter Temperatur, ja theilweise sogar erst bei den intensivsten Hitzegraden vollziehen. Wenn hiernach die Wärme im Allgemeinen als ein kräftiger Hebel der Affinitätswirkung anzusehen ist, so giebt es doch andererseits auch Fälle, wo eine Erniedrigung der Temperatur die Bildung chemischer Verbindungen veranlasst (z. B. die des Chlorhydrats). Sieht man ab von letzteren, verhältnissmässig seltenen Fällen, in denen Temperaturerniedrigung eine chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Körper veranlasst, so lässt sich der Satz: „Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert die Affinität der einzelnen Stoffe“ fast als allgemeine Regel aufstellen.

Letztere Erscheinung kann nicht befremden, wenn man das Wesen der Wärme im Allgemeinen berücksichtigt und dabei erwägt, dass man unter Wärme nicht einen eigenthümlichen Stoff (Wärmestoff, *Caloricum*), sondern nur eine Bewegungsform der Materie zu verstehen hat. Die Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur eines Körpers ist daher nicht auf die Zufuhr oder Entziehung eines derartigen, sogenannten Wärmestoffes, sondern auf eine Vermehrung oder Verminderung der Bewegung der Molecüle des erwärmten oder abgekühlten Körpers zurückzuführen. Eine solche durch Temperaturerhöhung herbeigeführte Vermehrung der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Körper

muss aber naturgemäss auch von einer häufigeren und innigeren Berührung der Molecüle begleitet sein, welche, wie bereits erörtert ist, eine Erhöhung der chemischen Affinität zur Folge hat.

3. Licht. Ein weiteres, die chemische Verwandtschaft in hohem Maasse förderndes Moment, ist das Licht. Körper, welche im Dunkeln keinerlei Einwirkung auf einander zeigen, ja sogar im zerstreuten Tageslichte nur äusserst langsam agiren, vereinigen sich plötzlich im directen Sonnenlichte, bisweilen sogar unter Licht- und Feuererscheinung. Als Beispiel hierfür möge das Verhalten des Chlors zum Wasserstoff oder des Chlors zum Kohlenoxydgas Erwähnung finden. Die verschiedenen Lichtsorten, welche das weisse Licht zusammensetzen, besitzen jedoch nicht in gleichem Maasse die Fähigkeit der Affinitätsvermehrung, sondern ihre chemische Wirksamkeit nimmt zu von den rothen nach den violetten Strahlen, so dass die violetten und noch mehr die ultravioletten die chemisch wirksamsten sind.

4. Elektricität. Obschon wir uns über das Wesen der Elektricität noch im Unklaren befinden, so ist es doch wahrscheinlich, dass die Förderung der Affinität, welche die Elektricität namentlich zwischen den elementaren Stoffen ausübt, ebenfalls auf eine eigenthümliche Art der Bewegung der Körper oder der Aethertheilchen zurückzuführen ist. Mit besonderer Leichtigkeit lassen sich namentlich gasförmige Elemente mittelst des hindurchschlagenden elektrischen Funkens chemisch vereinigen, z. B. der Wasserstoff und der Sauerstoff zu Wasser, das Chlor und der Wasserstoff zu Chlorwasserstoff etc.

5. *Status nascens.* Werden Körper durch irgend welches Agens aus einer Verbindung abgeschieden, so zeigen sie in dem Augenblicke des Freiwerdens eine grosse Neigung, sich mit einander zu vereinigen, welche ihnen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zukommt. Es beruht diese Erscheinung darauf, dass im Momente der Abscheidung, also des Freiwerdens eines Elementes aus einer chmischen Verbindung, die Atome desselben noch unverbunden sich befinden, mithin die Anziehungskraft, welche dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen auf einander ausüben, und welche sie zu Molecülen verbunden hält, nicht erst überwunden zu werden braucht. Während Arsen und Wasserstoff, direct mit einander in Berührung gebracht, keinerlei Einwirkung auf einander zeigen, so vereinigen sie sich ohne Weiteres zu Arsenwasserstoff, wenn sie aus ihren Verbindungen abgeschieden werden, mithin sich im *statu nascendi* befinden. Aehnliche Erscheinungen treten auch bei verschiedenen anderen Elementen auf.

Als die Affinität vermehrende Momente können ferner mechanische Kräfte, durch Reibung, Druck oder Stoss wirkend, betrachtet werden, da auch sie bisweilen chemische Vereinigungen veranlassen.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass es eine Anzahl von Kräften und Einflüssen giebt, welche in ihrer Wirkung die chemische Affinität erhöhen.

Das nähere Studium dieser Einflüsse lehrt jedoch, dass dieselben Momente, welche durch Vermehrung der Affinität die Vereinigung zweier oder mehrerer Körper zu einer chemischen Verbindung veranlassen, unter gewissen Verhältnissen auch bisweilen eine Spaltung zusammengesetzter Körper in einfache Stoffe oder eine Umlagerung der Atome innerhalb der betreffenden Molecüle bedingen. Wärme, Licht und Elektricität wirken z. B. in vielen Fällen als mächtige Hebel der Affinität, ebenso häufig geben sie jedoch auch durch Verminderung oder durch Aufhebung der chemischen Verwandtschaft Veranlassung zu dem Zerfallen zusammengesetzter Körper in einfache. Auf die gleichen Ursachen ist auch der zersetzende Einfluss zurückzuführen, welchen andere Momente bisweilen auf chemische Verbindungen ausüben:

1. Selbstzersetzung. An einzelnen Verbindungen beobachtet man die eigenthümliche Erscheinung, dass sie nach längerer oder kürzerer Zeit, anscheinend ohne jegliche äussere Veranlassung, eine Veränderung, eine Zersetzung erleiden. Derartige Erscheinungen hat man daher als Selbstzersetzungen bezeichnet. So zerfällt z. B. das Wasserstoffsuperoxyd, eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff und zwei Atomen Sauerstoff, schon in der Kälte allmälig in Wasser und Sauerstoff; das Schwefeltetrachlorid, welches durch Vereinigung von einem Atom Schwefel mit vier Atomen Chlor entsteht, in Schwefelchlorür und freies Chlor. Jedenfalls ist die Affinität, welche die Bildung einer derartigen Verbindung veranlasste, nur eine so geringe, dass dieselbe schon durch Ursachen, welche sich der äusseren Beobachtung entziehen, wieder aufgehoben werden kann.

2. Schlag, Reibung etc. Als eine weitere Veranlassung von Zersetzungserscheinungen sind auch die rein mechanischen Einwirkungen des Schlagens, Reibens etc. anzusehen, die unter Umständen sogar mit ausserordentlicher Heftigkeit (Explosion) eine Zersetzung herbeiführen können. Beispiele derartig leichtzersetzlicher Körper sind der Jodstickstoff, das Knallsilber, das Kaliumchlorat, die Schiessbaumwolle etc. In den meisten derartigen Fällen dürfte wohl die Entwickelung von Wärme, herbeigeführt durch jene mechanischen Mittel, als Ursache der Zersetzung zu betrachten sein.

3. Wärme. Obschon im Allgemeinen der Satz aufgestellt werden kann, Wärmezufuhr erhöht die Affinität, so ist dieser Satz doch nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen gültig. Setzt man die Temperaturerhöhung über eine bestimmte Grenze hinaus fort, so wird dadurch ein Zerfallen vieler zusammengesetzten Körper in einfachere bedingt. Es ist sogar mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass durch eine genügend hohe Temperatur alle zusammengesetzten Stoffe einer Zerlegung fähig sind. Die Temperaturgrenze, bis zu welcher einerseits die Wärme die Affinität steigert und über die hinaus sie andererseits die Affinität vermindert oder aufhebt, ist bei den verschiedenen Körpern

eine verschiedene. Während z. B. das Quecksilber bei einer Temperatur, die nahe bei 360° C. liegt, sich mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxyd vereinigt, und letzteres schon bei 400° C. sich wieder in seine Bestandtheile zerlegt, erleidet das Wasser erst bei den intensivsten Hitzegraden eine Spaltung in Wasserstoff und Sauerstoff, Körper, die ihrerseits, sobald die Temperatur etwas erniedrigt wird, sich wieder zu Wasser vereinigen.

Ein derartiges Zerfallen gasförmiger chemischer Verbindungen durch den Einfluss der Wärme, beruhend auf einem Zerreissen der Molecüle, bezeichnet man als Dissociation. Die Temperatur, bei der die Dissociation beginnt, bezeichnet man als die Anfangstemperatur derselben, die, wo die ganze Menge des in Dissociation begriffenen Körpers zerlegt ist, als die Endtemperatur, die dagegen, wo die eine Hälfte aller vorhandenen Molecüle zersetzt, die andere Hälfte noch unverändert ist, als die eigentliche Dissociationstemperatur.

Obschon man im Allgemeinen annehmen kann, dass die Anzahl der zerlegten Molecüle (die Dissociationsgrösse) mit dem Steigen der Temperatur zunimmt, so beobachtet man doch bei gewissen, namentlich weniger intensiven Erwärmungen, auch einen zeitweisen Stillstand der Dissociation, indem die Molecüle, welche an einer Stelle zerlegt werden, an einer anderen eine Neubildung erfahren.

Die Erscheinung der Dissociation findet eine Erklärung durch die mechanische Wärmetheorie und durch die kinetische Theorie der Gase. Wie bereits S. 22 erörtert ist, bewegen sich die Molecüle gasförmiger Körper geradlinig durch den Raum, bis sie auf ein Hinderniss stossen, von dem sie gleich elastischen Körpern abprallen, um alsdann von Neuem eine geradlinige Bewegung anzunehmen. Dieser Eigenbewegung der Molecüle entspricht auch noch innerhalb der letzteren eine Eigenbewegung der darin enthaltenen Atome, welche mit der Vermehrung oder Verminderung der ersteren, durch Zufuhr oder Entziehung von Wärme, ebenfalls auch eine Vermehrung oder Verminderung erfährt. Ist somit mit der Zunahme der Temperatur eine vermehrte Bewegung der Molecüle und intramolecular auch der Atome verknüpft, so kann es nicht überraschen, dass bei einer stetigen Steigerung der Temperatur schliesslich ein Stadium einer solchen Lebhaftigkeit der Molecül- und Atombewegung eintritt, dass auch die chemische Affinität, welche bisher die einzelnen Atome innerhalb des Molecüls zusammenhielt, aufgehoben wird und in Folge dessen die Bestandtheile der zusammengesetzten Körper entweder vollständig oder theilweise als Atome in Freiheit gesetzt werden. Erniedrigt man alsdann die Temperatur, vermindert man also die Bewegung der einzelnen Bestandtheile, so gelangt die Affinität wieder zur Geltung, und die ursprüngliche Verbindung wird von Neuem gebildet.

Erwärmt man z. B. ein Stückchen Eis, so erleiden die zwischen den Eismolecülen befindlichen Räume eine Ausdehnung, die einzelnen Molecüle selbst somit eine grössere Bewegungsfähigkeit, die in dem Flüssigwerden des Eises und weiter in dem Uebergange des flüssigen Wassers

in Dampf zum Ausdruck kommt. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, so wird die Bewegung der dampfförmigen Wassermolecüle und die der in denselben enthaltenen Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine immer lebhaftere, bis sie bei einer Temperatur, die nahe dem Schmelzpunkte des Platins liegt, schliesslich derartig gesteigert wird, dass die chemische Affinität, welche bisher die Wasserstoff- und Sauerstoffatome zu Wassermolecülen vereinigt hielt, aufgehoben und ein Zerfallen der letzteren (Dissociation) in freie Wasserstoff- und Sauerstoffatome bewirkt wird, die erst bei angemessener Erniedrigung der Temperatur sich von Neuem zu Wasserdampfmolecülen vereinigen.

4. Licht. Aehnlich wie durch die Einwirkung der Wärme, werden auch unter dem Einflusse des Lichtes sowohl Verbindungen gebildet, als auch zerlegt. Dieselben violetten oder ultravioletten Strahlen, welche einerseits die Affinität erhöhen, heben sie auch andererseits wieder auf. Namentlich sind es gewisse Metallverbindungen, wie z. B. die des Silbers, Quecksilbers, Goldes, die durch den Einfluss des Lichtes eine Zersetzung erleiden, welche sich durch eine Schwärzung (Abscheidung feinvertheilten Metalles) der betreffenden Verbindungen bemerkbar macht.

5. Elektricität. Wird auch bisweilen durch die Elektricitätswirkung die Affinität gesteigert, so überwiegt doch im Allgemeinen die Zahl der Fälle, wo die Elektricität die chemische Verwandtschaft aufhebt — Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt. Derartige Zersetzungen zusammengesetzter Körper durch den elektrischen Strom bezeichnet man als elektrolytische — Elektrolyse. — Die Contactelektricität (*Galvanismus*), welche besonders derartige Zersetzungen veranlasst, ist sogar als eines der kräftigsten und energischsten Mittel zu betrachten, um zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen; eine Reihe von Körpern, die selbst durch die intensivsten Hitzegrade kaum eine Veränderung erleiden, werden durch Elektrolyse mit Leichtigkeit gespalten. Soll indessen der elektrische Strom derartige Zerlegungen bewirken, so ist es erforderlich, dass die zu zerlegenden Körper sich im gasförmigen oder im flüssigen Zustande, geschmolzen oder in Lösung befinden. Tritt dann eine Zersetzung ein, so beobachtet man stets, dass der eine Bestandtheil der Verbindung sich am elektropositiven, der andere am elektronegativen Pole abscheidet. So wird z. B. bei der Zerlegung des Wassers der Sauerstoff am positiven, der Wasserstoff am negativen; bei der Elektrolyse der Chlormetalle, das Chlor am positiven, das Metall am negativen Pole abgeschieden. Diese Eigenthümlichkeit fand früher eine Erklärung in der Annahme, dass in den einzelnen Theilchen der Elemente, die sich zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, entweder positive oder negative Elektricität a priori vorhanden sei, die nach der stattgehabten Verbindung durch gegenseitige Ausgleichung anscheinend verschwinde, jedoch durch die Elektrolyse wieder zum Vorschein komme. Diese Elektricitätsverhältnisse der einfachen Stoffe wurden sogar eine

Zeit lang zur Erklärung der chemischen Affinität benutzt, indem man die Grundursache der letzteren in einer einfachen elektrischen Anziehung suchte. Die elektro-chemische Theorie, welche namentlich durch Berzelius ausgebaut und verbreitet wurde, nahm, entgegen der jetzigen Anschauung, nach welcher die kleinsten Theilchen der Elemente an sich nicht elektrisch sind, sondern es erst bei Berührung mit anderen werden, an, dass die Elektricität eine Grundeigenschaft der Materie sei, und zwar derartig, dass die Atome der Körper an ihren entgegengesetzten Polen verschiedene Elektricität in ungleicher Intensität besitzen, so dass eine Art derselben stets vorherrschend ist. Hiernach würde ein Körper elektropositiv oder -negativ sein, je nachdem der positive oder negative Pol das Uebergewicht hat, und würden chemische Verbindungen nur durch die gegenseitige Anziehung der ungleichnamigen Elektricitäten oder deren Ausgleich veranlasst.

Trotz dieser anscheinend befriedigenden Erklärung der Affinitätserscheinungen, welche die elektro-chemische Theorie aus dem elektrischen Gegensatze der Bestandtheile ableitete, hat man diese Theorie doch verlassen müssen, da eine Reihe einfacher Thatsachen hiernach keine Erklärung finden konnte, ja sogar im directen Widerspruche damit stand. (II. organ. Theil.)

Immerhin kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass zwischen den elektrischen und den chemischen Eigenschaften der Elemente ein sehr naher Zusammenhang besteht, da die Grösse der Affinität, welche zwei Elemente zu einander besitzen, der Grösse ihrer elektrischen Differenz entspricht und die elektropositivsten Elemente auch gleichzeitig zu den elektronegativsten Elementen die grösste Affinität zeigen. Nach dem elektrischen Verhalten lassen sich alle Elemente in eine Reihe ordnen, deren erstes Glied am stärksten elektronegativ und deren letztes Glied am stärksten elektropositiv ist. Die übrigen Glieder dieser elektrochemischen Spannungsreihe verhalten sich je nach ihrer Stellung zu den vorstehenden Gliedern in verschiedenen Graden positiv, zu den nachfolgenden negativ elektrisch:

— O. S. Se. N. Cl. Br. J. F. P. C. Au. Pt. Ag. Hg. Bi. Sb. Cu. Sn. Pb. Co. Ni. Fe. Cd. Zn. H. Mn. U. Al. Be. Mg. Ca. Sr. Ba. Li. Na. K. +

Unterwirft man ein Salz im geschmolzenen oder gelösten Zustande der Elektrolyse, so wird es derartig zersetzt, dass am negativen Pole das betreffende Metall, am positiven Pole die mit dem Metall verbundene Säuregruppe, oder das Halogen ausgeschieden wird, z. B.:

$$\begin{array}{rcccc} & & (-\text{ Pol}) & & (+\text{ Pol}) \\ CuSO^4 & = & Cu & + & SO^4 \\ NaCl & = & Na & + & Cl. \end{array}$$

Da die abgeschiedenen Säurereste jedoch nicht im freien Zustande existiren können, so findet am positiven Pole eine secundäre Reaction statt, indem der Säurerest, wenn die Elektrolyse in wässeriger Lösung stattfand, in Sauerstoff und Säureanhydrid, und letzteres in die entsprechende freie Säure umgewandelt wird, z. B.:

$$SO^4 = O + SO^3$$
$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

Das Kupfersulfat: $CuSO^4$, zerfällt daher bei der Elektrolyse seiner wässerigen Lösung in Kupfer: Cu, Schwefelsäure: H^2SO^4, und Sauerstoff: O,

$$2\,CuSO^4 + 2\,H^2O = \underset{(-\,\text{Pol})}{2\,Cu} + \underset{(+\,\text{Pol})}{2\,H^2SO^4} + 2\,O.$$

Wirkt das am negativen Pole abgeschiedene Metall auf Wasser zersetzend ein, so findet auch am negativen Pole eine von Wasserstoffentwickelung begleitete secundäre Reaction statt. Das Natriumsulfat: Na^2SO^4 wird z. B. zunächst in Natrium Na, und den Schwefelsäurerest SO^4 zerlegt, welche ihrerseits dann mit dem Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff: H, und Sauerstoff: O, und Bildung von Natriumhydroxyd: NaOH, und Schwefelsäure H^2SO^4, in secundäre Reaction treten:

$$Na^2SO^4 = Na^2 + SO^4$$
$$Na^2 + 2\,H^2O = 2\,NaOH + H^2$$
$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Das Natriumsulfat zerfällt daher bei der Elektrolyse seiner wässerigen Lösung in Natriumhydroxyd, Wasserstoff, Schwefelsäure und Sauerstoff:

$$Na^2SO^4 + 3\,H^2O = \underset{(-\,\text{Pol})}{2\,NaOH + H^2} + \underset{(+\,\text{Pol})}{H^2SO^4 + O}.$$

Aehnliche Vorgänge finden auch statt bei der elektrolytischen Zerlegung anderer Verbindungen, wie z. B. der Hydroxyde der Metalle etc. Berücksichtigt man die Mengenverhältnisse der Stoffe, welche aus verschiedenen Verbindungen durch denselben elektrischen Strom ausgeschieden werden, so findet man als elektrolytisches Gesetz, dass in gleichen Zeiten stets eine gleiche Anzahl von Valenzen gelöst wird. Zerlegt man z. B. die Salzsäure: HCl, das Wasser: H^2O, und das Ammoniak: NH^3, durch den galvanischen Strom, so tritt am negativen Pole bei allen drei Verbindungen das gleiche Volum Wasserstoff auf, wogegen am positiven Pole zwar ein gleiches Volum Chlor, aber nur $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff und $\frac{1}{3}$ Volum Stickstoff abgeschieden wird. Die elektrolytisch zerlegten Mengen dieser drei Verbindungen stehen daher entsprechend der Valenz des Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs in dem Verhältnisse von $1\,HCl : \frac{1}{2}H^2O : \frac{1}{3}NH^3$.

Die zur Zerlegung gelangende Substanz bezeichnete Faraday als Elektrolyt, die Pole als Elektroden, und zwar den positiven als Anode, den negativen als Kathode. Die bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungsproducte führen die Bezeichnung „Ionen", von denen wieder die positive Ione „Anion", die negative „Kation" genannt wird.

Wenn wir im Vorstehenden zunächst die Verhältnisse betrachteten, welche einerseits eine chemische Verbindung einfacher Stoffe veranlassen, andererseits durch Verminderung oder Aufhebung der Affinität Zersetzung derselben herbeiführen, so haben wir weiter noch einen Blick auf die Erscheinungen zu werfen, welche eintreten beim Zusammenbringen eines einfachen Körpers mit einem zusammengesetzten, oder einer chemischen Verbindung mit einer anderen. Es zeigt sich hierbei zunächst, dass dieselben Einflüsse, welche wir als fördernde oder hemmende der chemischen Affinität bei der Einwirkung einfacher Stoffe auf einander kennen gelernt haben, sich auch in ähnlicher Weise geltend machen,

wenn zusammengesetzte Körper mit einander in Reaction treten. Wir beobachten daher auch hier dieselben Erscheinungen, nur naturgemäss in etwas mannigfaltigerer Gestalt. Bringt man einen zusammengesetzten Körper, den wir der Einfachheit wegen aus den Bestandtheilen A und B bestehend denken wollen, zunächst mit einem einfachen Stoffe C derart in Berührung, dass sie chemisch auf einander einwirken, so kann dies entweder in der Weise geschehen, dass sie sich einfach zu einer Verbindung ABC vereinigen, oder dass A oder B aus der Verbindung AB ausgeschieden, durch C ersetzt wird, und so die Körper BC oder AC gebildet werden:

$$\text{I. } AB + C = ABC,$$
$$\text{II. } \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\} + A,$$
$$\text{III. } \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + B.$$

Bringt man z. B. unter geeigneten Verhältnissen Kohlenoxydgas (Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff) mit Chlor in Berührung, so findet eine einfache Addition im Sinne der Gleichung I. zu Chlorkohlenoxydgas statt.

$$\text{Kohlenoxyd} \left\{\begin{matrix}\text{Kohlenstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Chlor } (C) = \text{Chlorkohlenoxyd } (ABC).$$

Wirkt ferner auf Wasser metallisches Natrium ein, so erleidet ersteres eine Zerlegung, indem Wasserstoff entweicht und der Sauerstoff sich mit dem Natrium zu Natriumoxyd vereinigt. (Gleichung II.)

$$\text{Wasser} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Natrium } (C) =$$
$$\text{Natriumoxyd} \left\{\begin{matrix}\text{Sauerstoff}\\\text{Natrium}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(B)\\(C)\end{matrix} + \text{Wasserstoff } (A).$$

Schliesslich, um auch die dritte Gleichung zu illustriren, mag man sich vergegenwärtigen, dass das Chlorwasser im Lichte eine Zersetzung erleidet und zwar derartig, dass sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoff vereinigt und in Folge dessen der Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird.

$$\text{Wasser} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Chlor } (C) =$$
$$\text{Chlorwasserstoff} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\\text{Chlor}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(C)\end{matrix} + \text{Sauerstoff } (B).$$

Lässt man zwei zusammengesetzte Körper unter geeigneten Bedingungen auf einander einwirken, vielleicht die Körper AB und CD, so kann auch hier zunächst eine Addition beider zu einer Verbindung ABCD eintreten, oder ein Austausch der Bestandtheile stattfinden, indem sich Körper von der Zusammensetzung AC und BD oder AD und BC bilden:

$$\text{I. } AB + CD = ABCD,$$
$$\text{II. } \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}B\\D\end{matrix}\right\},$$
$$\text{III. } \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\}.$$

Bewahrt man beispielsweise ein Stück Aetzkalk, eine Verbindung des Calciums mit Sauerstoff, in kohlensäurehaltiger trockener Luft auf, so verschwindet

allmälig die Kohlensäure, indem sie sich mit den Bestandtheilen des Aetzkalks zu Calciumcarbonat vereinigt:

Aetzkalk $\left\{\begin{matrix}\text{Calcium} \\ \text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A) \\ (B)\end{matrix}$ + Kohlensäure $\left\{\begin{matrix}\text{Kohlenstoff} \\ \text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(C) \\ (D)\end{matrix}$ = Calciumcarbonat (A B C D).

Uebergiesst man die Verbindung von Calcium und Sauerstoff, den Aetzkalk, mit Salzsäure, der bereits erwähnten Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff, so löst sich der Aetzkalk darin auf, indem durch Austausch der Einzelbestandtheile eine Verbindung des Calciums mit dem Chlor, das Chlorcalcium, und eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Wasser, entsteht:

Aetzkalk $\left\{\begin{matrix}\text{Calcium} \\ \text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A) \\ (B)\end{matrix}$ + Salzsäure $\left\{\begin{matrix}\text{Chlor} \\ \text{Wasserstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(C) \\ (D)\end{matrix}$

= Chlorcalcium $\left\{\begin{matrix}\text{Calcium} \\ \text{Chlor}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A) \\ (C)\end{matrix}$ + Wasser $\left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff} \\ \text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(D) \\ (B)\end{matrix}$.

Eine derartige Zersetzung durch Austausch der Bestandtheile, wie sie je durch die Gleichungen II. und III. angedeutet wird, bei welcher die einzelnen Stoffe gewissermaassen eine Auswahl unter sich treffen, bezeichnete man früher als Umsetzungen durch Wahlverwandtschaft, und zwar sprach man von einfacher Wahlverwandtschaft, wenn auf einen zusammengesetzten Körper nur ein einfacher einwirkte, dagegen von doppelter Wahlverwandtschaft, wenn zwei zusammengesetzte Stoffe mit einander in Wechselwirkung traten.

Sowohl die Erscheinung der einfachen als auch die der doppelten Wahlverwandtschaft lässt sich in folgender Weise interpretiren:

Bringt man einen zusammengesetzten Körper mit einem einfachen oder mit einem anderen zusammengesetzten Körper so in Berührung, dass dieselben chemisch auf einander einwirken können, so stellt sich das Gleichgewicht der Affinitäten her, falls dasselbe unter den Bestandtheilen der mit einander in Berührung gebrachten Körper nicht schon vorhanden ist.

In vorstehenden Beispielen ist nach dem Zusammenbringen von Wasser und Natrium, von Wasser und Chlor, von Aetzkalk und Salzsäure jenes Affinitätsgleichgewicht nicht vorhanden, es findet somit eine Umsetzung statt, welche in der Bildung von Natriumoxyd und Wasserstoff, von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, von Chlorcalcium und Wasser zum Ausdruck kommt.

Auch die Verbindungen, welche nach den mit I. bezeichneten Gleichungen durch einfache Addition der Bestandtheile der betreffenden Körper entstehen, lassen sich auf obiges Gesetz zurückführen, ebenso die Erscheinungen, welche eintreten, wenn die Zahl der zur Einwirkung kommenden einfachen oder zusammengesetzten Stoffe um das Doppelte oder Dreifache vermehrt wird.

Es ist selbstredend, dass die Momente, welche wir als die Affinität vermehrend oder vermindernd bei der Einwirkung einfacher Stoffe auf einander kennen gelernt haben, auch bei den zusammengesetzten nicht ohne Einfluss sein können. Die Verhältnisse gestalten sich naturgemäss

hier etwas mannigfaltiger, um so mehr als zu den schon früher erörterten, die Affinitätsgrösse beeinflussenden Momenten, sich namentlich noch zwei gesellen, welche bei Umsetzungen zwischen einfachen und zusammengesetzten Körpern oder letzteren unter einander, zur Wirkung kommen können, es sind dies die Flüchtigkeit und die Schwerlöslichkeit, bezüglich die Unlöslichkeit der entstehenden Körper.

Ist nämlich der eine von den beiden Bestandtheilen einer chemischen Verbindung im freien Zustande flüchtig, so wird bei der Einwirkung eines Elementes oder eines anderen zusammengesetzten Körpers die Affinität dieses flüchtigen Bestandtheiles, namentlich bei höherer Temperatur, leicht überwunden. Bringt man z. B. Kaliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit Kieselsäure in Berührung, so findet keinerlei Einwirkung statt; schmilzt man aber Kaliumsulfat mit Kieselsäure zusammen, so wird die Schwefelsäure, trotzdem sie zu den stärksten Säuren gehört und demzufolge auch eine bei weitem grössere Affinität als die Kieselsäure besitzt, von letzterer unter Bildung von Kaliumsilicat ausgetrieben, nur weil die Schwefelsäure im freien Zustande flüchtig, die Kieselsäure dagegen feuerbeständig ist.

Aehnlich verhält es sich mit der Schwerlöslichkeit und Unlöslichkeit. Werden zwei zusammengesetzte Körper oder ein zusammengesetzter und ein einfacher mit einander in chemische Action versetzt, und es kann sich hierbei durch Wechselwirkung ein schwer- oder unlöslicher Körper bilden, so wird letzterer, abgesehen von den sonstigen Affinitätsverhältnissen, stets gebildet werden. Werden daher solche Stoffe in Lösung zusammengebracht, so können sie nicht unbeschadet ihrer Zusammensetzung neben einander existiren, sondern es wird stets eine Umsetzung, begleitet von der Ausscheidung des entstehenden schwer löslichen oder unlöslichen Körpers, stattfinden.

Mischt man z. B. eine Auflösung von Silbernitrat (Höllenstein) mit einer solchen von Chlornatrium (Kochsalz), so können diese beiden Stoffe in Lösung nicht neben einander existiren, es wird stets, sobald dieselben zusammengebracht werden, unlösliches Chlorsilber abgeschieden und lösliches Natriumnitrat gebildet.

Natriumnitrat und Chlorkalium zeigen, wenn sie in Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, in Berührung gebracht werden, keine Einwirkung auf einander; die Affinitäten befinden sich im Gleichgewichte. Wird dagegen die Mischung der beiden Lösungen bis zum Sieden erwärmt, so findet eine Umsetzung statt, indem sich Kaliumnitrat und Chlornatrium bilden. Diese eigenthümliche Erscheinung beruht nur auf dem Umstande, dass das Chlornatrium bei Siedehitze in Wasser schwerer löslich ist, als das vorher vorhandene Chlorkalium; es tritt also hier der Fall ein, wo durch Wechselwirkung sich ein schwerer löslicher Körper bilden kann, es wird die Affinität des Chlors zum Kalium daher aufgehoben, obschon sie unter gewöhnlichen Bedingungen grösser ist, als die zum Natrium.

Stöchiometrie.

Bei allen chemischen Processen, sowohl bei der Vereinigung der Elemente zu chemischen Verbindungen, als auch bei der Zerlegung zu-

sammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile, findet nie ein Gewichtsverlust an Substanz, ebensowenig aber auch eine Neuerzeugung derselben statt; das Gewicht der gebildeten Körper ist stets genau gleich der Summe der Gewichte der auf einander einwirkenden Stoffe. Diese Thatsache, welche zuerst von Lavoisier experimentell festgestellt wurde, pflegt als das Princip von der Unvergänglichkeit der Materie oder von der Erhaltung der Substanz bezeichnet zu werden. Die Erfahrung hat diese Thatsache stets bestätigt, obschon dieselbe bei oberflächlicher Betrachtung bisweilen im Widerspruche mit alltäglichen Erscheinungen zu stehen scheint. Beobachten wir z. B. eine an der Luft brennende Kerze, so findet mit dem allmäligen Abbrennen derselben scheinbar eine Substanzvernichtung statt. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung stellt es sich jedoch heraus, dass bei der Verbrennung gasförmige, nicht ohne Weiteres wahrnehmbare Producte: Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf, gebildet werden, deren Gewichtsmenge genau gleich ist der Summe der Gewichte des abgebrannten Kerzenmaterials und des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs.

Ebenso unveränderlich wie die Gesammtsumme der vorhandenen Materie ist auch die Gesammtsumme aller in der Natur wirkenden Kräfte. Keine Kraftäusserung kann aus Nichts entstehen, keine kann vernichtet werden oder spurlos verschwinden, sondern nur von einem Körper auf einen anderen übertragen oder durch Aenderung der Form in eine andere umgewandelt werden. Wenn wir z. B. beobachten, dass ein bewegter Körper allmälig in Folge der Reibung an einem anderen an der ihm ertheilten Geschwindigkeit verliert und schliesslich ganz zur Ruhe kommt, so ist seine Bewegung nicht einfach vernichtet, sondern es hat sich die Bewegung in diesem Falle nur der ganzen Masse auf die der kleinsten Theilchen derselben übertragen; beide Körper haben sich in Folge ihrer gegenseitigen Reibung erwärmt, die verlorengegangene Geschwindigkeit tritt somit als Wärme auf, oder die sichtbare Bewegung des betreffenden Körpers hat sich in die unsichtbare der kleinsten Theilchen desselben verwandelt, eine Bewegungsform, die entsprechend unserer heutigen Vorstellung vom Wesen der Wärme, sich der sinnlichen Wahrnehmung als Wärme äussert. Umgekehrt lässt sich die Wärmebewegung auch wieder in mechanische Bewegung umsetzen, wie wir es täglich an den Dampfmaschinen etc. beobachten können. In gleicher Weise, wie sich durch mechanische Bewegung Wärme und durch Wärme wieder mechanische Bewegung erzeugen lässt, kann durch Wärme oder durch mechanische Bewegung auch Elektricität, Magnetismus, Licht etc. hervorgerufen und umgekehrt Elektricität, Magnetismus und Licht wieder in Wärme oder in mechanische Bewegung verwandelt werden. Bei allen diesen Umwandlungen der verschiedenen Kräfte, bezüglich der verschiedenen Bewegungsformen in einander, lässt sich eine vollständige Aequivalenz der Mengen beobachten; verschwindet scheinbar eine Kraft, so tritt jedes-

mal genau die äquivalente Menge einer anderen auf. Die **Quantität der in der Natur wirkenden Kräfte ist eine unveränderliche, sie kann weder vermehrt, noch vermindert, weder vernichtet, noch neuerzeugt werden.** Die Allgemeingültigkeit dieses als das Gesetz von der **Erhaltung der Kraft** oder von der **Erhaltung der Energie** bezeichneten Fundamentalsatzes der modernen Naturwissenschaft ist zuerst im Jahre 1842 von dem Heilbronner Arzte **Julius Robert Mayer** begründet und ausgesprochen worden. Dasselbe hat alsdann eine wichtige Bestätigung gefunden durch die gleichzeitig von dem englischen Physiker **James Prescott Joule** in Manchester angestellten Versuche über das Verhältniss der mechanischen Kraft zur Wärme, woraus er das **mechanische Aequivalent der Wärme** ableitete.

Als Maasseinheit für Arbeitsleistungen dient das **Meterkilogramm**, d. h. diejenige Arbeit, welche geleistet wird, wenn man 1 Kilogramm 1 Meter hoch hebt. Eine Wärmeeinheit oder Calorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche 1 Kilo Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen vermag, wird durch Aufwand von 425 Kilogrammmeter Arbeit erzeugt, oder durch eine Wärmeeinheit lassen sich 425 Kilogramm um 1 m hochheben. Eine Wärmeeinheit entspricht somit 425 Arbeitseinheiten.

Schon früher wurde es als ein besonderes Charakteristicum chemischer Verbindungen und als ein Unterscheidungsmerkmal derselben von mechanischen Gemengen bezeichnet, dass die chemische Vereinigung der Elemente zu zusammengesetzten Stoffen stets nach festen, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen stattfindet. Eine derartige Constanz in den Verhältnissen findet sich jedoch nicht allein bei der Vereinigung von Elementen zu zusammengesetzten Stoffen, sondern auch die Zersetzungen und Umsetzungen sind an ganz bestimmte, relative Gewichtsverhältnisse gebunden.

Zerlegt man z. B. den Chlorwasserstoff in seine Bestandtheile, so ergiebt sich, dass in 100 Gew.-Thln. desselben 97,26 Thle. Chlor und 2,74 Thle. Wasserstoff enthalten sind, mithin Chlor und Wasserstoff in dem Verhältnisse von 35,5 : 1 stehen. In analoger Weise ergiebt sich für das Quecksilberoxyd ein Gewichtsverhältniss zwischen Quecksilber und Sauerstoff von 100 : 8, indem 100 Gew.-Thle. desselben sich constant in 92,59 Thle. Quecksilber und 7,41 Thle. Sauerstoff spalten lassen.

Chlorwasserstoff (Salzsäure):

97,26 Thle. Chlor
2,74 „ Wasserstoff
100,00 Thle. Chlorwasserstoff,
Verhältniss: 35,5 : 1.

Quecksilberoxyd:

92,59 Thle. Quecksilber
7,41 „ Sauerstoff
100,00 Thle. Quecksilberoxyd,
Verhältniss: 100 : 8.

Bringt man Quecksilberoxyd und Chlorwasserstoff mit einander in Berührung, so treten beide in chemische Wechselwirkung, indem sie sich zu Wasser

und Quecksilberchlorid umsetzen. Auch hierbei treten dieselben constanten Gewichtsverhältnisse auf, welche wir in dem Chlorwasserstoff, zwischen Chlor und Wasserstoff, als 35,5 : 1, im Quecksilberoxyd, zwischen Quecksilber und Sauerstoff, als 100 : 8 ermittelt haben; es verbinden sich stets 35,5 Gew.-Thle. Chlor mit 100 Gew.-Thln. Quecksilber und 8 Gew.-Thle. Sauerstoff mit 1 Gew.-Thl. Wasserstoff:

Chlorwasserstoff	Chlor. . . .	35,5	=	Wasser	Wasserstoff	1
	Wasserstoff	1			Sauerstoff	8
Quecksilberoxyd	Quecksilber	100		Quecksilberchlorid	Quecksilber	100
	Sauerstoff	8			Chlor . . .	35,5

Quecksilber Sauerstoff
100 : 8

Chlor Wasserstoff
35,5 : 1

Quecksilberchlorid
Quecksilber Chlor
100 : 35,5

Wasser
Wasserstoff Sauerstoff
1 : 8.

Diese festen, gewichtlichen Verhältnisse, in welchen sich die Elemente mit einander vereinigen, oder nach denen die Umsetzungen stattfinden, ermittelt man einfach, indem man die Verbindungen in geeigneter Weise in ihre Bestandtheile zerlegt und diese einer genauen Wägung unterwirft (*quantitative Analyse*). Diese Constanz in den Gewichtsverhältnissen bei der Bildung und der Zersetzung chemischer Verbindungen, welche als die Grundlage der Lehre über die dabei obwaltenden Gesetzmässigkeiten (*Stöchiometrie*) zu betrachten ist, lässt sich in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

I. *Die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, sind feste und unabänderliche.*

II. *Treten zwei oder mehrere zusammengesetzte Körper in chemische Wechselwirkung, so findet die Zersetzung, d. h. der Austausch der einzelnen Bestandtheile, ebenfalls nach festen, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen statt, und zwar nach denselben, nach welchen die Elemente überhaupt mit einander in Verbindung treten.*

Diesen beiden stöchiometrischen Hauptsätzen lassen sich auf Grundlage des im Vorstehenden Erörterten noch die folgenden beiden Sätze als Basis aller stöchiometrischen Rechnungen hinzufügen:

III. *Jede chemische Verbindung enthält in allen ihren Theilchen die gleichen Bestandtheile, und zwar in demselben Gewichtsverhältnisse.*

IV. *Das Gewicht jedes zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Gewichte seiner Bestandtheile.*

Um die Regelmässigkeit in den Verbindungsverhältnissen der einzelnen Elemente unter einander durch Zahlen näher präcisiren und anschaulich machen zu können, musste nothwendigerweise ein Element als Einheit zu Grunde gelegt und dann die Gewichtsmenge der übrigen, mit welchen dasselbe jeweilig in Verbindung tritt, festgestellt werden. Als

Einheit wählte man auf Veranlassung von Dalton hierzu das specifisch leichteste Element, den Wasserstoff, und gab ihm bei Aufstellung dieser Verhältnisszahlen den Werth 1. Es ist eine derartige Annahme jedoch nur ein Act der Uebereinkunft und der Zweckmässigkeit, denn man hätte auch jedes andere Element als Einheit hierbei zu Grunde legen können, und hat es sogar auch eine Zeit lang gethan, indem man die Elemente in ihren Verbindungsverhältnissen auf den Sauerstoff, welchem man die Zahl 10 (Wollaston), bezüglich 100 (Berzelius) gab, bezog.

Geht man, wie jetzt allgemein üblich, von dem Wasserstoff als Einheit aus und ermittelt die Gewichtsmengen der übrigen Elemente, welche sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff verbinden und einen Gewichtstheil desselben bei Umsetzungen ersetzen können, so gelangt man zu einer Reihe von Zahlen, welche alle gleichen Wirkungswerth besitzen, somit gleichwerthig oder äquivalent sind, die man daher als Aequivalentzahlen bezeichnet hat.

Man hat auf diese Weise ermittelt, dass sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff verbinden:

Sauerstoff	=	8	Gew.-Thle.
Schwefel	=	16	„
Chlor	=	35,5	„
Stickstoff	=	4,63	„
Kohlenstoff	=	3	„
		etc. etc.	

Da indessen eine Reihe von Elementen mit dem Wasserstoff keine Verbindung eingeht, dieselben sich jedoch sämmtlich leicht mit dem Chlor vereinigen, so hat man bei diesen Elementen die kleinste Gewichtsmenge ermittelt, welche mit 35,5 Thln. Chlor, die ihrerseits ja wieder einem Gewichtstheile Wasserstoff äquivalent sind, in Wechselwirkung tritt. Selbstredend hätte man auch jedes andere Element, soweit dasselbe nur mit den übrigen charakterisirte Verbindungen eingeht, mit ähnlichem Erfolge hierzu benutzen können.

Auf diese Weise hat man für die sämmtlichen Elemente auf rein gewichtsanalytischem Wege Zahlen ermittelt, die man als Aequivalentgewichte oder Ersatzgewichte bezeichnet, da die durch dieselben ausgedrückten relativen Werthe einander gleichwerthig — äquivalent — sind, und sich bei Umsetzungen gegenseitig austauschen, ersetzen, oder sich gewichtlich vertreten.

Unter Aequivalent- oder Ersatzgewichten versteht man also nur Verhältnisszahlen, welche, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, angeben, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elemente sich mit einander verbinden, und sich bei Umsetzungen gewichtlich vertreten.

Man könnte hierbei die Frage aufwerfen: Verbinden sich die Elemente nur in einem einzigen, durch diese Aequivalentgewichte ausgedrückten Verhältnisse, oder sind sie auch fähig, sich in mehreren

Gewichtsverhältnissen zu vereinigen? Ein Blick auf die ausserordentlich grosse Zahl von Verbindungen, welche die bis jetzt bekannten Elemente zu liefern im Stande ist, zeigt schon zur Genüge, dass dies in der That der Fall ist; alle einfachen Stoffe dürften sogar wohl mehr oder minder die Fähigkeit besitzen, sich in mehreren Verhältnissen mit einander zu vereinigen. Indessen zeigen sich auch hier bestimmte Regelmässigkeiten und Gesetze; die Elemente vereinigen sich nicht nur nach den einfachen Aequivalentzahlen, sondern auch in Multiplen derselben. Dieses Gesetz, nach seinem Entdecker das Dalton'sche Gesetz der constanten oder der multiplen Proportionen [1]) genannt, welches als ein weiterer wichtiger stöchiometrischer Grundsatz zu betrachten ist, lässt sich auch folgendermaassen formuliren:

Vereinigen sich zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung, so geschieht dies entweder nach den durch die Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen oder in Multiplen (Vielfachen) derselben, ausdrückbar in ganzen Zahlen. So liefert z. B. der Stickstoff mit dem Sauerstoff fünf verschiedene constante Verbindungen.

Es verbinden sich:

14 (3 × 4,66)	Gewichtstheile	Stickstoff	mit	8	Gewichtstheilen	Sauerstoff
„	„	„	„	16 = 2 × 8	„	„
„	„	„	„	24 = 3 × 8	„	„
„	„	„	„	32 = 4 × 8	„	„
„	„	„	„	40 = 5 × 8	„	„

Diese Verbindungen, welche man als Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickstofftrioxyd, Stickstofftetroxyd, Stickstoffpentoxyd bezeichnet, enthalten alle dasselbe Quantum Stickstoff (3 × 4,66 = 14 Gew.-Thle.), dagegen stehen die Mengen des Sauerstoffs in den einfachen Verhältnissen von 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Bei der speciellen Betrachtung der Elemente und ihrer Verbindungen werden wir noch häufig Gelegenheit haben, uns weiter von dieser Gesetzmässigkeit zu überzeugen, und zu bestätigen, dass die Vereinigung der einfachen Stoffe in Multiplen stets nach einfachen ganzen Zahlen und nicht etwa nach Bruchtheilen stattfindet.

Diese Gesetzmässigkeiten, welche wir im vorstehenden Abschnitte bei der Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente beobachtet haben,

---

[1]) Die Beobachtung, dass die Vereinigung der Elemente zu zusammengesetzten Körpern stets nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, nach stöchiometrischen Quantitäten geschieht, führte Dalton zur Aufstellung und zur Annahme der atomistischen Hypothese (siehe S. 4). Da die relative Gewichtsmenge, in der sich ein Element mit einem anderen verbindet, auch in den Verbindungen desselben mit allen übrigen Elementen zur Geltung kommt, so muss dieselbe eine von der Natur des betreffenden Elementes abhängige Constante sein. Diese in dem Gesetze der constanten oder multiplen Proportionen zum Ausdrucke gelangende Thatsache findet nach Dalton nur eine Erklärung in der Annahme der Atome, welche in verschiedener Zahl und Gruppirung sich in stets constanten Gewichtsverhältnissen zu Molecülen chemischer Verbindungen vereinigen.

sind jedoch noch einer bedeutenden Erweiterung fähig, wenn wir ausser den rein gewichtlichen Beziehungen, welche uns vorläufig nur beschäftigten, auch die räumlichen (volumetrischen) Beziehungen mit in Betracht ziehen. Das Studium einer Reihe von Verbindungen lehrt nämlich in überraschender Weise, dass dieselben in Dampfform, bei Zerlegung in ihre Bestandtheile (der volumetrischen Analyse), ebenso wie bei ihrem Wiederaufbau aus den betreffenden gasförmigen Elementen (der volumetrischen Synthese), ähnlich den gewichtlichen Beziehungen, Gesetzmässigkeiten zeigen. Einige Beispiele mögen dieselben erläutern.

Unterwirft man ein beliebiges Quantum von concentrirter Salzsäure (Auflösung von Chlorwasserstoff in Wasser) der Elektrolyse, so wird dieselbe in ihre Bestandtheile zerlegt, indem das Chlor am positiven, der Wasserstoff am negativen Pole zur Abscheidung gelangt. Fängt man die beiden sich entwickelnden Gase getrennt von einander auf, so zeigt sich, dass die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs mit der des Chlors dem Volum nach übereinstimmt. Es müssen also in dem Chlorwasserstoff die beiden Gase zu gleichen Volumtheilen mit einander vereinigt sein. Bringt man umgekehrt wieder gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, z. B. je 50 ccm zusammen, und bewirkt ihre Vereinigung durch den elektrischen Funken oder durch das Sonnenlicht, so resultiren 100 ccm Chlorwasserstoffgas, also genau die Summe der beiden Bestandtheile. Mit anderen Worten, 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff vereinigen sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoff:

1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Chlorwasserstoff.

Unterwirft man das Wasser in analoger Weise einer elektrolytischen Zersetzung, so wird auch dieses in seine Bestandtheile zerlegt, und zwar steht die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs zu der des Sauerstoffs dem Volum nach genau in dem Verhältniss von 2 : 1. Mischt man umgekehrt die beiden Gase in diesem Verhältnisse, also vielleicht 100 ccm Wasserstoff mit 50 ccm Sauerstoff, und bewirkt die Verbindung derselben durch den elektrischen Funken, so beträgt das Volum des entstandenen Wasserdampfes genau 100 ccm. Es hat somit eine Volumverminderung (Contraction) stattgefunden, indem die ursprünglich vorhandenen 150 ccm nach vollzogener chemischer Verbindung der Bestandtheile sich auf 100 ccm verminderten. Zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff vereinigen sich somit zu zwei Volumen Wasserdampf:

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf.

Um ein drittes Beispiel anzuführen, mögen noch die volumetrischen Verhältnisse des Ammoniaks hier erörtert werden. Auch dieser Körper kann durch Elektrolyse leicht in seine Bestandtheile, Stickstoff und Wasserstoff, zerlegt werden, deren Mengen dem Volum nach in dem constanten Verhältnisse von 1 : 3 stehen. Wenn es nun auch nicht gelingt, ein Gemenge aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff durch den elektrischen Funken unmittelbar wieder zu Ammoniak zu vereinigen, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, dass sich auch diese Vereinigung, wenn eine solche direct möglich wäre, unter Contraction der Bestandtheile auf zwei Volumina vollziehen würde. Als Belag hierfür mag der Umstand dienen, dass ein beliebiges Volum Ammoniakgas durch den elektrischen Funken genau verdoppelt wird, also z. B. 100 ccm in 200 ccm verwandelt werden, wenn die Einwirkung auf dasselbe eine genügende Zeit fortgesetzt wird. Da nun jene 200 ccm, hervorgegangen aus dem halben

Volum = 100 ccm, aus drei Volumtheilen (150 ccm) Wasserstoff und aus einem Volumtheile (50 ccm) Stickstoff bestehen, so lässt sich auch mit Sicherheit annehmen, dass umgekehrt 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff sich wieder zu 2 Vol. Ammoniak vereinigen, also

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak.

Stellen wir diese drei Beispiele nochmals zusammen, so haben wir gefunden, dass

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Chlorwasserstoff
2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf
3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniakgas

liefern, dass also das Volum der resultirenden Verbindung in Dampfform stets = 2 ist, gleichgültig ob die Summe der einzelnen Bestandtheile dem Volume nach ebenso viel oder mehr beträgt. Diese Regelmässigkeit in volumetrischer Beziehung wird jedoch nicht nur bei Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor, dem Sauerstoff und dem Stickstoff beobachtet, sondern sie findet auch bei einer Rheihe anderweitiger Verbindungen statt, ja es ist sogar wahrscheinlich, dass alle Elemente, mit wenigen Ausnahmen, in ihren Verbindungen diese volumetrische Regelmässigkeit zeigen würden, wenn uns die Mittel zu Gebote ständen, diese Verbindungen in Dampfform einer Zerlegung zu unterwerfen, oder umgekehrt die Vereinigung ihrer Bestandtheile in Dampfform zu bewirken.

Jedoch nicht allein wegen dieser Gesetzmässigkeiten ist das Studium der volumetrischen Beziehungen der Elemente zu einander von grosser Wichtigkeit, sondern auch wegen der hierbei obwaltenden gewichtlichen Verhältnisse. Berücksichtigt man nämlich die Gewichte gleicher Volumina gasförmiger Körper, also in unseren Beispielen die des Wasserstoffs, Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs, d. h. mit anderen Worten ihre specifischen Gewichte [1]), so findet man, dass dieselben zu den auf rein gewichtlichem Wege ermittelten Aequivalent- oder Ersatzgewichten in naher Beziehung stehen.

Die specifischen Gewichte oder die Volumgewichte des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Chlors, Stickstoffs sind unter Zugrundelegung der Luft als Einheit:

Wasserstoff = 0,0693
Chlor = 2,458
Sauerstoff = 1,108
Stickstoff = 0,969.

Vergleicht man dieselben, so stellt sich heraus, dass sie zu einander in dem Verhältnisse einfacher Zahlen stehen, denn das Chlor ist 35,5 $\left(\frac{2,458}{0,0693} = 35,5\right)$, der Sauerstoff 16 $\left(\frac{1,108}{0,0693} = 16\right)$, der Stickstoff

[1]) Letztere drücken ja, wie früher (S. 11) erörtert wurde, nur die Gewichte gleicher Volumina der verschiedenen, also auch der gasförmigen Körper, bezogen auf eine conventionelle Einheit, aus.

14 mal $\left(\frac{0,969}{0,0693} = 14\right)$ schwerer als Wasserstoff. Es liegt unter diesen Umständen wohl der Gedanke nahe, an Stelle der Luft, welche ja nur als ein Gemenge verschiedener Körper zu betrachten ist, einen einfachen Körper, und zwar den specifisch leichtesten, den Wasserstoff, als Einheit für die specifischen Gewichte gasförmiger Körper anzunehmen, also letzterem das specifische Gewicht 1 und damit dem

Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14

als specifisches Gewicht oder Volumgewicht zu geben.

Diese zunächst nur für jene vier Elemente ermittelten Zahlen drücken indessen nicht nur ihre specifischen Gewichte aus, sondern sie geben auch gleichzeitig die relativen Gewichtsmengen an, welche bei Berücksichtigung der volumetrischen Beziehungen in chemische Action treten; denn ist 35,5 das relative Gewicht eines Volums Chlor und 1 das eines gleichen Volums Wasserstoff, so muss 35,5 + 1 = 36,5 das relative Gewicht zweier Volumina Chlorwasserstoffgas sein, da ja 1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlorwasserstoffgas liefern.

Ist ferner 16 das relative Gewicht eines Volums Sauerstoff und 1 das eines gleichen Volums Wasserstoff, so muss 16 + 2 × 1 = 18 das relative Gewicht zweier Volumina Wasserdampf sein, da 1 Vol. Sauerstoff + 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Wasserdampf liefern. Ebenso muss die Zahl 17 das relative Gewicht zweier Volumina Ammoniak ausdrücken, da 1 Vol. Stickstoff (14 Gewichtstheile) und 3 Vol. Wasserstoff (3 × 1 Gewichtstheil) 2 Vol. Ammoniak liefern. Es zeigen also die durch

Wasserstoff = 1
Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14

ausgedrückten Werthe sowohl die specifischen Gewichte in Dampfform (Wasserstoff = 1), als auch gleichzeitig die relativen Gewichtsmengen an, welche von den betreffenden Elementen in Verbindung treten; man hat daher die durch jene Zahlen ausgedrückten Werthe auch als die Verbindungsgewichte jener Elemente bezeichnet. Man darf jedoch hierbei nicht ausser Acht lassen, dass auch diese Zahlen, ebenso wie die auf dem alleinigen Wege der Gewichtsanalyse ermittelten Aequivalent- oder Ersatzgewichte, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältnisszahlen, die auf eine willkürliche, conventionelle Einheit, das Aequivalentgewicht des Wasserstoffes (H = 1), bezogen sind.

Da nun nie weniger als 1 Vol. Chlor sich mit 1 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Sauerstoff mit 2 × 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff mit 3 × 1 Vol. Wasserstoff verbindet, so müssen auch die relativen Gewichte dieser kleinsten Volumina, d. h. die das specifische Gewicht derselben

ausdrückenden Zahlen: Wasserstoff = 1, Chlor = 35,5, Sauerstoff = 16, Stickstoff = 14, die relativ kleinsten Gewichtsmengen repräsentiren, welche von diesen Elementen überhaupt in eine chemische Verbindung eintreten. Die kleinste Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann, haben wir aber früher als ein Atom desselben charakterisirt, es müssen also auch die als Verbindungsgewichte bezeichneten Zahlenwerthe gleichzeitig die relativen Gewichte der Atome oder die Atomgewichte ausdrücken. Wenn wir daher Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff beziehentlich mit den Symbolen H, Cl, O, N bezeichnen, so deuten diese auch gleichzeitig die Atomgewichte dieser Elemente an.

Durch Vereinigung von Atomen entstehen aber die Molecüle. Treten daher die durch die relativen Gewichte der Atome, die Atomgewichte, ausgedrückten kleinsten Gewichtsmengen mit einander in chemische Wechselwirkung, so muss die kleinste hierbei entstehende Menge der betreffenden Verbindung auch den Werth eines Molecüls repräsentiren. Das Gewicht eines derart entstandenen Molecüls, oder das Moleculargewicht, muss somit natürlich gleich sein der Summe der relativen Gewichtsmengen der Atome — Atomgewichte —, welche sich an der Bildung des Molecüls betheiligt haben und mithin in demselben enthalten sind.

Verbindet sich also ein Volum Wasserstoff (1 Gew.-Thl.) mit einem Volum Chlor (35,5 Gew.-Thln.) zu zwei Volumen Chlorwasserstoff (35,5 + 1), so muss die Zahl 36,5 den Werth jener zwei Volumina, oder den eines Molecüls Chlorwasserstoff ausdrücken:

$$\begin{array}{ccccc} H & + & Cl & = & HCl \\ 1 & + & 35{,}5 & = & 36{,}5. \end{array}$$

Aehnlich verhält es sich bei dem Wasser und dem Ammoniak:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ 16 \end{array} = \underset{18}{\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O}$$

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} N \\ 14 \end{array} = \underset{17}{\left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} N}$$

Die Zahlen 36,5, 18, 17 bezeichnen somit die Werthe je eines Molecüls oder dessen relatives Gewicht, das Moleculargewicht.

Als Atomgewicht (Verbindungsgewicht) bezeichnet man somit das relative Gewicht eines Atoms, d. h. der kleinsten Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintritt, als Moleculargewicht das relative Gewicht eines Molecüls, d. h. der kleinsten Menge eines Körpers (Elementes oder Verbindung), die im freien Zustande auftritt; letzteres ist gleich der Summe der relativen Gewichte der in dem Molecül enthaltenen Atome.

Hat man in dieser Weise das Moleculargewicht einer Verbindung ermittelt, so kann man auch mit Leichtigkeit das specifische Gewicht der-

selben daraus ableiten; denn drücken die Moleculargewichte den Werth von zwei Volumen der betreffenden Verbindung in Dampfform aus, so muss das specifische Gewicht oder das Gewicht eines Volums derselben, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, gleich der Hälfte desselben sein.

Es ergiebt sich so das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffdampfes als 18,25, das des Wasserdampfes = 9, das des Ammoniakgases = 8,5 (H = 1). Es zeichnen sich somit die Symbole obiger drei Verbindungen: HCl, H^2O, NH^3, in ihrer Bedeutung durch eine grosse Vielseitigkeit aus, indem sie andeuten:

1) aus welchen Elementen die betreffende Verbindung besteht,

2) die Verhältnisse, in welchen die Elemente dem Gewichte nach darin vorhanden sind,

3) wie viel Volume eines jeden Elementes an der Bildung der durch jene Zeichen repräsentirten zwei Volume der dampfförmigen Verbindung Antheil genommen haben,

4) das Volumgewicht oder specifische Gewicht der Verbindung in Gas- oder Dampfform, bezogen auf Wasserstoff als Einheit.

Bei dem Verfolg dieser Erörterungen über Atom- und Moleculargewicht dürfte sich wohl einerseits die Frage aufdrängen: Bezeichnen die Symbole H, O, Cl, N, bezüglich die hierdurch repräsentirten Atomgewichte den Werth von nur je einem oder vielleicht von 10, 100, 1000 oder *n* Atomen?, andererseits aber auch die: wie gross ist die Anzahl der in einem Molecüle vorhandenen Atome? Was zunächst die letztere Frage anbetrifft, so sind wir ebenso wenig, wie wir im Stande sind, die absoluten Werthe der Atomgewichte zu ermitteln, sondern wir uns mit relativen Werthen, also mit Verhältnisszahlen, bezogen auf eine bestimmte Einheit, begnügen müssen, auch in der Lage, die absolute Anzahl der im Molecüle einer Verbindung oder eines Elementes enthaltenen Atome anzugeben. Wir können also nicht ermitteln, ob in einem Molecüle 10, 20 oder 100 Atome factisch vorhanden sind, ebenso wenig, wie wir angeben können, wie gross das wirkliche Gewicht irgend eines Atomes ist. Wohl aber sind wir im Stande, die Anzahl der im Molecüle enthaltenen Atome, ebenso wie die Gewichte derselben, relativ, d. h. durch Verhältnisszahlen, auszudrücken.

Wir haben bereits in Erfahrung gebracht, dass 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoff verbinden. Nehmen wir nun an, die Zahl der hierbei wirksamen Wasserstoffatome betrage *n*, so muss naturgemäss die der entsprechenden Chloratome ebenfalls gleich *n* sein; in dem entstehenden Molecüle Chlorwasserstoff werden sich somit 2*n* Atome finden. Sind jene *n* Atome Wasserstoff und Chlor gleichbedeutend mit 1, 10, 100, 1000 etc., so sind jene 2*n* Atome des entstandenen Molecüls Chlorwasserstoff gleich 2, 20, 200, 2000 etc. Der Einfachheit wegen, da alle diese Zahlen ja nur Verhältnisszahlen sind, nimmt man an, dass in dem Chlorwasserstoffmolecüle ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor, also in Summa zwei Atome vorhanden sind,

dass also in der Formel HCl die Symbole H und Cl je ein Atom bezeichnen. Dasselbe gilt natürlich auch für alle übrigen Elemente, oder für deren Symbole. Wenn wir daher ermittelt haben, dass 2 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigen und wir dies durch die Gleichung

$$H^2 + O = H^2O$$

ausdrücken, so deuten wir hierdurch gleichzeitig an, dass in einem Molecüle Wasser 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff enthalten, ebenso in einem Molecüle Ammoniak, welchem die Formel NH^3 zukommt, 3 At. Wasserstoff mit 1 At. Stickstoff verbunden sind.

Es drücken also die Formeln HCl, H^2O, NH^3 auch aus:

5) wie viele Atome von den einzelnen Elementen sich relativ bei der Bildung des Molecüls der betreffenden Verbindung betheiligt haben.

Haben wir also eine Formel von der Zusammensetzung H^2SO^4 (Schwefelsäure), so wird hierdurch weiter ausgedrückt, dass in dem Molecüle der Schwefelsäure 2 At. Wasserstoff, 1 At. Schwefel, 4 At. Sauerstoff vorhanden sind, in dem Molecüle des Strychnins: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, 21 At. Kohlenstoff, 22 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 2 At. Sauerstoff mit einander verbunden sind [1]).

Wenn wir im Vorstehenden in Erfahrung gebracht haben, dass die relative Zahl der in einem zusammengesetzten Körper enthaltenen Atome schon durch die Formel desselben ausgedrückt wird, so bleibt uns nur noch übrig zu erörtern, wie gross die Zahl der Atome innerhalb des Molecüls der einfachen Stoffe, der Elemente, ist. Hierzu ist es jedoch erforderlich, zunächst auf eine weitere Gesetzmässigkeit in den volumetrischen Beziehungen der Molecüle im Allgemeinen hinzuweisen.

Schon bei Besprechung der Natur der Materie wurde angedeutet, dass die Ausdehnung, welche die Körper durch Wärmezufuhr erleiden, auf eine Ausdehnung der zwischen ihren einzelnen Molecülen befindlichen Zwischenräume und eine hierdurch bedingte erhöhte Beweglichkeit und Bewegung der Einzelmolecüle zurückzuführen sei. Bei festen und flüssigen Körpern scheint dieses Verhalten bei der Einwirkung der Wärme nicht an einfache Gesetze gebunden zu sein, wenigstens ist die Ausdehnung, welche dieselben durch Zufuhr gleicher Wärmemengen, unter sonst gleichen Bedingungen, erleiden, bei verschiedenen Körpern eine sehr verschiedene. Anders verhält es sich, wenn man dieselben in Dampfform überführt. Erhöht oder erniedrigt man die Temperatur gas- oder dampfförmiger Körper, unter sonst gleichen physikalischen Verhältnissen, um

---

[1]) Die Anzahl der Atome, in der sich die Elemente zu dem Molecül einer chemischen Verbindung vereinigen, pflegt man durch arabische Zahlen, die oben oder unten neben die betreffenden Symbole gesetzt werden, zu markiren (vergl. oben). Die Formeln H^2O, NH^3, H^2SO^4, $C^{21}H^{22}N^2O^2$ würden somit auch als H_2O, NH_3, H_2SO_4, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ geschrieben werden können.

eine gleiche Anzahl von Graden, so dehnen sich dieselben in ganz gleicher Weise aus, resp. ziehen sich um dasselbe Volum zusammen: Das Volum der Gase ist direct proportional der Temperatur — Gay-Lussac'sches Gesetz. Man hat beobachtet, dass jedes Gas bei Erwärmung um 1° C. sich um $^1/_{273}$ seines Volums ausdeht, und umgekehrt bei der Abkühlung um 1° C. sich um dasselbe Volum zusammenzieht, vorausgesetzt, dass der Druck derselbe bleibt. Bringt man daher 273 ccm eines beliebigen Gases von 0° auf eine Temperatur von + 1°, so nimmt das Volum desselben um 1 ccm zu, und beträgt daher 274 ccm. Erwärmt man es um 20° oder um 100°, so dehnt sich das Volum auch um 20 resp. um 100 ccm, zu 293 resp. 373 ccm aus. Erniedrigt man die Temperatur von 273 ccm eines gasförmigen Körpers von 0° auf — 1° oder auf — 10° oder auf — 20° C., so bewirkt man hierdurch eine Volumverminderung beziehentlich um 1, 10, 20 ccm, indem das Volum bei — 1° 272 ccm, bei — 10° 263 ccm und bei — 20° 253 ccm beträgt. Den Bruch $^1/_{273}$ = 0,003665 nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Gase. Dieselbe Regelmässigkeit in der Vermehrung oder Verminderung des Volums gasförmiger Körper zeigt sich auch, bei sonst gleicher Temperatur, durch eine Zu- oder Abnahme des auf ihnen lastenden Druckes. Befindet sich ein beliebiges Gas unter irgend einem bestimmten Drucke und wird derselbe verdoppelt, so wird das Volum des Gases auf die Hälfte zusammengedrückt; vermindert man denselben dagegen bis zur Hälfte, so dehnt es sich bis zu seinem doppelten Volum aus: Das Volum der Gase ist umgekehrt proportional dem Drucke — Boyle'sches oder Mariotte'sches Gesetz. Diese Gleichmässigkeit in der Zu- und Abnahme des Volums der gasförmigen Körper ist vollständig unabhängig von der Natur der betreffenden Stoffe, sie findet daher sowohl bei den elementaren Gasen, als auch bei gasförmigen Körpern der complicirtesten Zusammensetzung statt. Eine derartige charakteristische Eigenschaft der Gase führt einerseits zu dem Schlusse, dass die moleculare Structur derselben eine wesentlich verschiedene von der Molecularstructur der festen und flüssigen Körper sein muss, sie weist aber auch andererseits darauf hin, dass diese Gesetzmässigkeit nur bedingt sein kann durch eine vollständige Gleichheit und Uebereinstimmung aller gasförmigen Stoffe in Betreff dieser Structur, oder in Betreff der Lagerung der Molecüle selbst. Denken wir uns aber den von der Materie ausgefüllten Raum erfüllt von Molecülen, getrennt durch Kraft- oder Wärmesphären, so kann diese gleiche moleculare Structur aller gas- oder dampfförmigen Körper nur dadurch verursacht werden, dass gleiche Volumina der letzteren unter gleichen physikalischen Bedingungen (gleichem Druck, gleicher Temperatur) eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, oder mit anderen Worten, dass die Molecüle aller Körper in Dampfform denselben Raum einnehmen, die Molecularvolume derselben gleich gross sind. Dieser wichtige Satz wurde zuerst von Amadeo Avogadro (1811) ausgesprochen, um einige Jahre später durch Ampère (1814) eine weitere Verbreitung zu finden.

Derselbe wird daher auch als das **Avogadro'sche** oder als das **Ampère'sche Gesetz** bezeichnet.

Obschon die durch das Gay-Lussac'sche und durch das Mariotte'sche Gesetz ausgedrückten Beziehungen zwischen dem Volumen der Gase, der Temperatur und dem Drucke nur eine bündige Erklärung in dem Avogadro'schen oder Ampère'schen Gesetze finden, so ist letzteres doch nur erst sehr allmälig zur allgemeinen Annahme gelangt. Eine besondere Stütze hat dasselbe in der kinetischen Gastheorie (vergl. S. 22), bezüglich in der hierdurch gegebenen theoretischen Erklärung des Druckes der Gase gefunden. Nach der kinetischen Gastheorie oder der Theorie der molecularen Stösse ist der Druck eines Gases anzusehen als die Wirkung der zahlreichen Stösse, welche die geradlinig durch den Raum sich bewegenden Gasmolecüle auf den Körper, der den Druck erleidet, ausüben. Dieser Druck ist proportional der Summe der gesammten lebendigen Kraft (dem $^1/_2$ Producte aus der Masse und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit) der fortschreitenden Bewegung der in der betreffenden Raumeinheit enthaltenen Masse des Gases. Ueben daher zwei Gase einen gleichen Druck aus, so ist die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in gleichen Volumen enthaltenen Molecüle einander gleich. Der Druck jedes Gases ist jedoch proportional seiner Dichtigkeit und der absoluten (von -273^0 C. an gezählten) Temperatur. Bleibt die Dichtigkeit die gleiche, so muss mithin der Druck, bezüglich die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle, auch proportional sein der Temperatur. Eine gleiche Temperatursteigerung wird somit bei gleichen Volumen verschiedener Gase (bei ursprünglich gleicher Temperatur und Dichtigkeit) eine gleiche Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung bewirken. Umgekehrt wird die Temperatur zweier Gase die gleiche sein, wenn der mittlere Werth der lebendigen Kraft, mit welcher sich die Molecüle geradlinig fortbewegen, in beiden derselbe ist. Diese unmittelbaren Beziehungen, in denen Druck und Temperatur eines Gases zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle stehen, machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in gleichen Volumen verschiedener Gase, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, auch eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten ist, denn nur unter dieser Annahme erscheint es verständlich, dass die gesammte lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung in gleichen Volumen verschiedener Gase, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, eine gleiche ist.

Das Avogadro'sche oder Ampère'sche Gesetz ist jedoch nur in sehr grosser Annäherung richtig, da die Anzahl der in gleichen Volumen enthaltenen Molecüle verschiedener Gase fast niemals absolut, sondern nur sehr annähernd gleich sein kann, da die Raumerfüllung verschiedener Gase nicht absolut genau proportional der Temperatur und umgekehrt proportional dem Drucke ist. Diese Abweichungen sind jedoch so gering, dass sie die Anwendung des Avogadro'schen Gesetzes zur Bestimmung der Atom- und Moleculargewichte keineswegs hindern.

Eine scheinbare Ausnahme von dem Avogadro'schen Gesetze machen die Molecüle derjenigen Substanzen, welche bei dem Uebergange in Dampfform eine Dissociation (vergl. S. 54) erleiden.

Da nach dem Avogadro'schen Gesetze die Molecüle der verschiedenen Körper in Dampfform einen gleichen Raum einnehmen, so muss mithin der von einem Molecüle Wasserstoff erfüllte Raum ebenso gross sein, als z. B. der eines Molecüls Chlorwasserstoff. Da nun aber in dem

Molecüle des Chlorwasserstoffs zwei Atome enthalten sind, nämlich ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff, wie durch die Formel HCl angedeutet wird, so müssen wir auch das Molecül des Wasserstoffs, da solches den gleichen Raum einnimmt wie das Molecül des Chlorwasserstoffs, nothwendiger Weise als aus zwei Atomen bestehend betrachten. Das Gleiche lehrt die Betrachtung der volumetrischen Verhältnisse jeder anderen Verbindung, z. B. des Wassers, des Ammoniaks etc. Wir wissen, dass in dem Wasser 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigt sind. Enthalten nun gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Molecülen, und wir nehmen an, ein Volum Wasserstoff enthalte deren 1000, so müssen

2000 Mol. Wasserstoff + 1000 Mol. Sauerstoff = 2000 Mol. Wasserdampf
(2 Volum) (1 Volum) (2 Volum)

liefern. Jedes Molecül Wasserdampf besteht aber, wie die Formel H^2O desselben ausdrückt, aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, mithin enthalten jene 2000 Mol. Wasserdampf 4000 At. Wasserstoff und 2000 Atom Sauerstoff:

2000 Mol. Wasserdampf = {4000 At. Wasserstoff / 2000 At. Sauerstoff}

Da aber nach der ersten Gleichung 2000 Mol. Wasserdampf durch Vereinigung von 2000 Mol. Wasserstoff und 1000 Mol. Sauerstoff entstehen, so müssen letztere andererseits auch 4000, resp. 2000 At. enthalten. Also

2000 Mol. Wasserstoff = 4000 At. Wasserstoff
1000 Mol. Sauerstoff = 2000 At. Sauerstoff

oder

1 Mol. Wasserstoff = 2 Atome
1 Mol. Sauerstoff = 2 Atome.

In gleicher Weise scheinen alle bisher bekannten Thatsachen zu beweisen, dass das Molecül des Wasserstoffs nicht weiter als in zwei gleiche Hälften zerlegt werden kann, dass mithin die eine Hälfte desselben als ein Atom, bezüglich das Molecül als eine Vereinigung von zwei Atomen zu betrachten ist.

Eine Ausdehnung obiger Betrachtungen auf die übrigen Elemente lehrt, dass die bei weitem grösste Zahl derselben ebenso wie der Wasserstoff und der Sauerstoff aus zwei Atomen besteht, und zwar sind es alle die Elemente, deren specifisches Gewicht in Dampfform (Gasvolumgewicht) mit dem Atom- oder Verbindungsgewicht zusammenfällt. Letztere Molecüle bezeichnet man daher als zweiatomige Elementmolecüle.

Eine Ausnahme hiervon machen der Phosphor und das Arsen, bei welchen, wie bei der speciellen Betrachtung der Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts näher erörtert werden wird, das specifische Gewicht in Dampfform (Gasvolumgewicht) gleich dem doppelten Atomgewicht ist; das Molecül dieser Elemente muss somit im Ver-

gleich mit den zweiatomigen Elementmolecülen auch die doppelte Anzahl von Atomen, also deren 4, enthalten. Der umgekehrte Fall tritt ein bei dem Quecksilber, Zink und Cadmium, welche eine weitere Ausnahme von der Zweiatomigkeit der Elementmolecüle bilden; da bei diesen drei Elementen das specifische Gewicht in Dampfform (Gasvolumgewicht) nur gleich dem halben Atom- oder Verbindungsgewichte ist, so kann das Molecül dieser Elemente auch nur die Hälfte der Atome eines zweiatomigen Elementmolecüls, folglich nur ein Atom enthalten. Man würde somit die Molecüle der Elemente ihrer atomistischen Constitution nach als vier-, zwei- und einatomige zu unterscheiden haben. Natürlich sind auch diese Zahlen nur relative, d. h. einfache Verhältnisszahlen. Aehnliches gilt auch von der Grösse der Molecüle. Um auch hierfür einen Anhalt an einer Verhältnisszahl zu gewinnen, hat man auch das Volum der Molecüle auf eine Einheit, nämlich auf die eines Molecüls Wasserstoff, bezogen.

Das Molecül des Wasserstoffs besteht, wie in Vorstehendem erörtert ist, aus zwei Atomen, es muss also naturgemäss der Raum, den jedes Molecül Wasserstoff einnimmt, auch gleich dem Volum jener zwei Atome Wasserstoff sein. Nimmt aber das Molecül des Wasserstoffs den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein, so müssen auch alle übrigen Molecüle da sie in Dampfform nach dem Avogadro'schen Gesetze, unter gleichen physikalischen Verhältnissen, gleichen Raum einnehmen, diesen Raum von zwei Atomen Wasserstoff erfüllen [1]).

Wenn hiernach die Molecüle einfacher wie zusammengesetzter Körper in Dampfform den Raum zweier Atome Wasserstoff einnehmen, also gleich gross sind, so ist natürlich das Gewicht derselben je nach der Natur der betreffenden Stoffe ein verschiedenes. Die Moleculargewichte müssen jedoch in dem Verhältnisse derjenigen Zahlen zu einander stehen, welche das specifische Gewicht der betreffenden Körper in Dampfform, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, ausdrücken, da letztere ja nur angeben, wie viel Mal ein Körper schwerer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoff: Die Moleculargewichte sind proportional den Dichtigkeiten.

Das Molecularvolum einer chemischen Verbindung oder eines Elementes erhält man, wenn man das Moleculargewicht durch das specifische Gewicht jener Körper in Dampfform dividirt. Je nachdem letzteres auf die Luft oder den Wasserstoff als Einheit bezogen wird, erhält man für alle Körper, die ohne Zersetzung sich in Dampfform überführen lassen, die Zahl 28,9 resp. 2. Ist z. B. das Moleculargewicht des Sauerstoffs = 32, das specifische Gewicht desselben auf Luft bezogen 1,108, so ist

---

[1]) Nach Clausius kann der Durchmesser eines Gasmolecüls nicht kleiner sein als der fünfhundertmillionste Theil eines Centimeters und die Anzahl der in einem Cubikcentimeter Gas enthaltenen Molecüle nicht grösser sein als 6×10^{21}, d. h. als das sechstausendmillionfache von dem millionfachen einer Million.

das Molecularvolum $\frac{32}{1,108} = 28,9$. Unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ist das specifische Gewicht des Sauerstoffs = 16, mithin das Molecularvolum $\frac{32}{16} = 2$. Analog ergiebt sich bei dem Schwefelwasserstoff $\frac{34}{1,177} = 28,9$, $\frac{34}{17} = 2$. Moleculargewicht = 34, specifisches Gewicht = 1,177 (Luft = 1), = 17 (H = 1).

Das Moleculargewicht einer Verbindung oder eines Elementes muss sonach gleich dem Doppelten des specifischen Gewichtes in Dampfform (H = 1), oder dem 28,9fachen desselben (Luft = 1) sein, während sich umgekehrt das specifische Gewicht in Dampfform als die Hälfte des Moleculargewichtes, oder als der 28,9te Theil desselben ergeben muss, je nachdem man dasselbe auf Wasserstoff oder auf Luft als Einheit bezieht.

Fassen wir das im Vorstehenden Erörterte nochmals kurz zusammen, so haben wir ermittelt:

1) Die für die Elemente gebräuchlichen Symbole bedeuten je ein Atom.

2) Die Symbole für zusammengesetzte Körper drücken ein Molecül derselben aus.

3) Die Molecüle in Dampfform nehmen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur einen gleichen Raum ein, oder gleiche Volumina dampfförmiger Körper enthalten unter gleichen physikalischen Verhältnissen eine gleiche Anzahl von Molecülen.

4) Die Molecüle nehmen in Dampfform den Raum von 2 At. Wasserstoff ein.

5) Die Molecüle der Elemente enthalten 2 Atome, mit Ausnahme von Phosphor und Arsen, welche deren 4, sowie von Quecksilber, Zink und Cadmium, welche deren nur 1 enthalten.

Bestimmung der Atomgewichte.

Die Ermittelung des specifischen Gewichtes der Elemente in Dampfform, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, giebt uns ein einfaches Mittel an die Hand zur Bestimmung der Atomgewichte. Es fragt sich nur: Sind wir im Stande, auf diese Weise die Atomgewichte aller Elemente zu bestimmen, oder sind wir genöthigt, unsere Zuflucht auch zu anderen Hülfsmitteln zu nehmen? Schon der Umstand, dass nur eine kleine Anzahl von Elementen bei erreichbaren Temperaturen sich in Dampfform überführen lässt, beschränkt diese Methode ausserordentlich und macht ihre Anwendung in dieser einfachen Gestalt häufig illusorisch. Indessen da, wo sie zur Anwendung gelangen kann, also bei flüchtigen Elementen, gestaltet sie sich in ihrer Ausführung sehr einfach, indem man nur das specifische Gewicht des betreffenden Elementes in Dampfform zu ermitteln und weiter zu beobachten hat, ob die so gefundene Zahl auch wirklich die relative kleinste Gewichtsmenge ausdrückt, welche in dem Molecüle, bezüglich in zwei Volumen einer gasförmigen Verbindung des-

selben, enthalten ist, da ja nach unseren früheren Erörterungen die Molecüle der Verbindungen, unter Annahme des Wasserstoffs als Einheit (1 At. H = 1 Vol.), den Raum von zwei Volumen in Dampfform einnehmen (vergl. S. 67). Hat man z. B. für den Schwefel als specifisches Gewicht in Dampfform die Zahl 32 (H = 1) gefunden, so muss diese auch das Atomgewicht desselben ausdrücken, unter der Voraussetzung, dass in zwei Volumen einer gasförmigen Verbindung des Schwefels, vielleicht dem Schwefelwasserstoff, wirklich auch ein Volum oder 32 Gew.-Thle. Schwefel enthalten ist. Die Analyse des Schwefelwasserstoffs lehrt nun in der That, dass in 2 Vol. dieses Gases 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf mit einander verbunden sind, dass also 2 Gew.-Thle. Wasserstoff mit 32 Gew.-Thln. Schwefel 34 Gew.-Thle. Schwefelwasserstoff liefern. Die Zahl 32 drückt somit die relativ kleinste Menge aus, welche von dem Schwefel in Verbindung eintritt, sie ist mithin dessen Verbindungs- oder Atomgewicht, da bisher keine andere gasförmige Verbindung bekannt ist, in deren Doppelvolum noch kleinere Gewichtsmengen des Schwefels vorhanden wären.

Man würde von letzterer Bestimmung absehen und ohne Weiteres das specifische Gewicht in Dampfform mit dem Atomgewichte identificiren können, wenn man bei den Formeln davon abstrahiren wollte, dass sie in Dampfform sämmtlich den Raum von 2 At. Wasserstoff repräsentiren, und dass die einzelnen Symbole der Elemente, bezüglich die hierdurch repräsentirten Atomgewichte, auch die kleinste Menge bezeichnen sollen, in welcher die Elemente in jene 2 Vol. der dampfförmigen Verbindung eintreten. Wie nothwendig diese Ermittelungen sind, das zeigt die Betrachtung der volumetrischen Beziehungen einerseits des Phosphors und Arsens, andererseits des Quecksilbers, Zinks und Cadmiums, also derjenigen Elemente, welche wir bereits als Ausnahmen von der allgemeinen Zweiatomigkeit der Molecüle der einfachen Stoffe kennen gelernt haben.

Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens, der Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, zeigen in ihrem chemischen Charakter sowohl, als auch in ihrer gewichtlichen Zusammensetzung eine gewisse Analogie mit der Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, dem Ammoniak. Ebenso wie letzterem die Formel NH^3 zuertheilt wird, hat man jenen die Formel PH^3 und AsH^3 gegeben. Das specifische Gewicht des Phosphordampfes wurde als 62, das des Arsendampfes als 150 (H = 1) ermittelt. Man sollte nun vermuthen, dass jene Zahlen, ebenso wie die Zahl 14 (das specifische Gewicht des Stickstoffs) auch gleichzeitig der Ausdruck für das Atomgewicht dieser Elemente sei. Dieses ist jedoch, wie das Studium der volumetrischen Beziehungen des Phosphor- und Arsenwasserstoffs lehrt, nicht der Fall, da die kleinste Menge dieser Elemente, welche in zwei Volume jener Verbindungen eintritt, nicht 62 resp. 150 Gew.-Thle., sondern nur $\frac{62}{2} = 31$, resp. $\frac{150}{2} = 75$ beträgt. Während in dem Ammoniak

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak

liefern, sind in dem Phosphor und Arsenwasserstoff

3 Vol. Wasserstoff + $^1/_2$ Vol. Phosphor zu 2 Vol. Phosphorwasserstoff
3 Vol. Wasserstoff + $^1/_2$ Vol. Arsen zu 2 Vol. Arsenwasserstoff

vereinigt. Es verbinden sich also

3 Gew.-Thle. Wasserstoff + 31 Gew.-Thle. Phosphor zu 34 Gew.-Thln. Phosphorwasserstoff
3 Gew.-Thle. Wasserstoff + 75 Gew.-Thle. Arsen zu 78 Gew.-Thln. Arsenwasserstoff,

und sind somit die Verbindungs- oder Atomgewichte nur halb so gross als das specifische Gewicht in Dampfform, sie betragen also 31 für Phosphor, 75 für Arsen.

Wollten wir nur den Resultaten der volumetrischen Analyse Rechnung tragen und davon abstrahiren, dass die Formeln der Verbindungen das Gewicht von zwei Volumen repräsentiren, so würden wir die Formeln des Phosphor- und Arsenwasserstoffs anstatt PH^3 und AsH^3 auch als PH^6 und AsH^6 schreiben können. Während jedoch erstere Formeln nach Analogie aller übrigen Elemente und Verbindungen ausdrücken, dass 1 At. Phosphor mit 3 At. Wasserstoff zu 2 Vol. Phosphorwasserstoff und 1 At. Arsen mit 3 At. Wasserstoff zu 2 Vol. Arsenwasserstoff vereinigt sind, würden letztere der Ausdruck dafür sein, dass 1 Vol.-Gew. (2 At.) Phosphor und 6 At. Wasserstoff zu 4 Vol. Phosphorwasserstoff, und 1 Vol.-Gew. (2 At.) Arsen und 6 At. Wasserstoff zu 4 Vol. Arsenwasserstoff verbunden sind. Um diese Anomalie zu vermeiden, ist das Atomgewicht hier nicht mit dem specifischen Gewichte zu identificiren, sondern nur gleich der Hälfte desselben zu setzen.

Gerade umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei dem Quecksilber und anscheinend auch bei dem Zink und Cadmium. Das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes wurde als 100 ermittelt, wogegen die relativ kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in zwei Volumen einer seiner vergasbaren Verbindungen enthalten ist, nicht 100, sondern 200 Gew.-Thle. beträgt. Es ist also hier das Atom- oder Verbindungsgewicht gleich dem doppelten Volum- oder specifischen Gewichte zu setzen. Aehnliche Erscheinungen sind auch bei dem Zink und Cadmium beobachtet.

Wie schon erwähnt, ist die Zahl der Elemente, welche bei erreichbaren Temperaturen sich vergasen lassen, eine sehr beschränkte; man hat daher zu folgenden weiteren Methoden der Atomgewichtsbestimmung seine Zuflucht genommen:

1) Indem man ermittelte, welche kleinste Gewichtsmenge des nicht flüchtigen Elementes in zwei Volumen einer seiner gasförmigen oder leicht zu verflüchtigenden Verbindungen enthalten ist, und diese dann mit dem Atomgewichte identificirte. So wurden die Atomgewichte des Kohlenstoffs, Siliciums, Wismuths, Eisens etc. bestimmt, indem man beispielsweise ermittelte, dass in 2 Vol. der Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, dem sogenannten Sumpf- oder Grubengase, 4 Vol. Wasserstoff = 4 Gew.-Thle. und 12 Gew.-Thle. Kohlenstoff enthalten sind. Da auch in anderen flüchtigen Verbindungen des Kohlenstoffs die Zahl 12 stets die relativ kleinste Gewichtsmenge desselben repräsentirt, welche in Verbindung eintritt, so hat man dieselbe als das Atomgewicht des Kohlenstoffes angenommen, und daher seiner eben erwähnten Wasserstoffverbindung, dem Grubengase, die Formel CH^4 gegeben. In analoger Weise fand man das Atomgewicht des Siliciums als 28, das des Wismuths als 208 und das des Eisens als 56. Mit Vorliebe wählt man zu dieser Art der Atomgewichtsbestimmung die Wasserstoffverbindungen, da diese sich durch Einfachheit in den volumetrischen Beziehungen charakterisiren, während man in den Fällen, in welchen Verbindungen mit Wasserstoff nicht bekannt sind, die Verbindungen der Halogene, des Chlors, Broms und Jods, welche sich mit allen Elementen zu grösstentheils unzersetzt flüchtigen Verbindungen vereinigen, der Ermittelung des Atomgewichtes zu Grunde legte.

2) Indessen auch hiervon giebt es Ausnahmen; im Laufe der speciellen Betrachtungen werden wir Elemente kennen lernen, deren Haloidverbindungen nicht flüchtig sind, ja von denen flüchtige Verbindungen überhaupt bis jetzt nicht bekannt sind. Bei derartigen Elementen hat man wohl den Weg der gewicht-

lichen Ermittelung eingeschlagen, indem man bestimmte, wie viel Gewichtstheile des betreffenden Elementes im Stande sind, den Wasserstoff oder das Chlor in zwei Volumen Chlorwasserstoff, Wasser oder einer anderen, ihrer volumetrischen Zusammensetzung nach genau bekannten flüchtigen Verbindung, zu ersetzen. Es zeichnet sich jedoch diese Methode durch eine gewisse Unsicherheit aus, indem sie allein, d. h. ohne andere Anhaltspunkte, in vielen Fällen nur einen ungefähren Anhalt liefert.

3) Bringt man dagegen die nach 2) erzielten Zahlen in Beziehung zu den Resultaten, welche die Untersuchung der specifischen Wärme der betreffenden Elemente ergiebt, so erlangen sie demungeachtet eine gewisse Wichtigkeit. Bei einem Vergleiche der specifischen Wärme der einzelnen Elemente stellen sich in den Beziehungen zu dem Atomgewichte derselben derartige Gesetz- und Regelmässigkeiten heraus, dass diese als ein äusserst werthvolles Hülfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes zu betrachten ist.

Erwärmt man gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden, so ist die hierzu erforderliche relative Wärmemenge eine verschiedene. Reducirt man die durch entsprechende Versuche ermittelten Zahlen auf eine Einheit, so bezeichnet man die relativen Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die jener Einheit zu Grunde liegende Gewichtsmenge der Körper von 0 auf 1° zu erwärmen, als die specifische Wärme oder Wärmecapacität der letzteren. Als solche Einheit hat man die Wärmemenge angenommen, welche nothwendig ist, um ein Kilogramm Wasser um einen Grad zu erwärmen. Hat man daher für das Natrium oder das Silber die specifische Wärme = 0,2934 und 0,0570 gefunden, so drücken diese Zahlen nur aus, dass wenn 1 kg Wasser zur Erwärmung von 0 auf 1° einer Wärmemenge = 1 bedarf, für ein gleiches Quantum Natrium oder Silber nur eine solche von 0,2934 resp. 0,0570 nothwendig ist. Vergleicht man die für die specifische Wärme gefundenen Werthe mit den Atomgewichten, so ergiebt sich, dass je grösser das Atomgewicht eines Elementes ist, um so kleiner ist die specifische Wärme desselben. Atomgewicht und specifische Wärme sind somit umgekehrt proportional oder das Product aus Atomgewicht und specifischer Wärme, die **Atomwärme**, ist eine constante Zahl.

Dulong und Petit, welche dieses wichtige Gesetz zuerst (1819) erkannten, folgerten hieraus, dass die Atomwärme der verschiedenen Elemente genau dieselbe sei, oder dass die durch die Atomgewichte der Elemente ausgedrückten Gewichtsmengen zu einer gleichen Temperaturerhöhung auch einer gleichen Wärmemenge bedürfen.

Nachstehende Zahlen lassen ohne Schwierigkeit erkennen, dass die Atomwärme der einzelnen Elemente nur innerhalb enger Grenzen variirt, und dass als deren mittlerer Werth ungefähr die Zahl 6,4 zu betrachten ist. Eine scheinbare Ausnahme von dieser Regelmässigkeit machen die drei Elemente Kohlenstoff, Bor, Silicium, bei denen die Atomwärme zwischen 0 und 100° beträchtlich niedriger als 6,4 gefunden wurde. Es haben jedoch die Untersuchungen von Weber gezeigt, dass die specifische Wärme dieser drei Elemente oberhalb einer bestimmten Temperatur nahezu constant wird, und dass sie dann dem Dulong-Petit'schen Gesetze entspricht. Diese Temperatur liegt für Silicium bei etwa 200°, für Kohlenstoff bei etwa 600° und für Bor wahrscheinlich bei 500 bis 600°. Die kleinen Schwankungen über und unter diesen mittleren Werth sind nur durch die unumgänglichen Fehlerquellen, mit denen die Methoden der Bestimmung der specifischen Wärme verknüpft sind, bedingt, sie würden verschwinden, wenn es gelänge, die dabei obwaltenden Schwierigkeiten vollkommen hinwegzuräumen.

Elemente	Specifische Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Antimon	0,0508	120	6,10
Arsen	0,0814	75	6,10
Blei	0,0314	206,5	6,50
Brom	0,0843	80	6,74
Eisen	0,1138	56	6,38
Gold	0,0324	196,2	6,37
Jod	0,0541	127	6,87
Kalium	0,1655	39	6,45
Kupfer	0,0952	63,2	6,02
Magnesium	0,2499	24	6,00
Natrium	0,2934	23	6,74
Phosphor	0,189	31	5,90
Platin	0,0324	194,5	6,30
Quecksilber	0,0319	200	6,38
Schwefel	0,178	32	5,70
Silber	0,0570	108	6,16
Wismuth	0,0308	208	6,41
Zinn	0,0562	117,5	6,60
Zink	0,0955	65	6,21

Die Verwerthung dieser Gesetzmässigkeit zur Bestimmung des Atomgewichtes ist eine einfache, da letzteres gleich dem Quotienten aus Atomwärme (im Mittel 6,4) und der specifischen Wärme sein muss. So ist z. B. die Atomwärme des Quecksilbers = 6,38, die specifische Wärme = 0,0319, das Atomgewicht mithin $= \frac{6,38}{0,0319} = 200,0$, genau dieselbe Zahl, welche auf volumetrischem Wege ermittelt wurde. In ebenso einfacher Weise lässt sich feststellen, ob die auf gewichtlichem Wege gefundenen Aequivalentzahlen mit dem Atomgewichte übereinstimmen, oder ob dieses ein Multiplum oder nur einen Theil davon beträgt. Von dem Natrium treten 23, 46, 69 Gew.-Thle. in Verbindung ein, je nachdem es sich mit einem Atom Chlor = 35,5 Gew.-Thln., einem Atom Sauerstoff = 16 Gew.-Thln. oder einem Atom Stickstoff = 14 Gew.-Thln. vereinigt; von dem Silber betragen die entsprechenden Mengen 108, 216, 324 Gew.-Thle. Will man nun ermitteln, welcher jener drei Werthe mit dem Atomgewichte zu identificiren ist, so ist nur erforderlich, das Product aus je einer dieser Zahlen und der specifischen Wärme des betreffenden Elements, mit der mittleren Atomwärme (6,4) zu vergleichen, um dann die Gewichtsmenge, welche hierbei den grössten Annäherungswerth an jene Zahl liefert, als Atomgewicht zu betrachten.

Natrium: Die specifische Wärme wurde gleich 0,2934 ermittelt.

$$23 \times 0{,}2934 = 6{,}74$$
$$46 \times 0{,}2934 = 13{,}48$$
$$69 \times 0{,}2934 = 20{,}22.$$

Die Zahl 23 ist somit als das Atomgewicht des Natriums zu betrachten.

Silber: Die specifische Wärme = 0,0570.

$$108 \times 0{,}0570 = 6{,}16$$
$$216 \times 0{,}0570 = 12{,}32$$
$$324 \times 0{,}0570 = 18{,}48.$$

Auch hier ist also die erste Zahl: 108, als das Atomgewicht des Silbers anzusehen.

4) Weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung der Atomgewichte hat auch der Vergleich analoger chemischer Verbindungen geliefert, sei es der Art der Zusammensetzung oder der Zersetzungsproducte, oder sei es bezüglich der Krystallform. Besonders war es das Studium des Isomorphismus, welches werthvolle Aufschlüsse und Bestätigungen bezüglich der Grösse der Atomgewichte lieferte.

Bestimmung des Moleculargewichtes.

Bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente stehen uns nach vorstehenden Erörterungen eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung, von denen wir je nach den Eigenschaften des betreffenden Körpers bald die eine, bald die andere auswählen können. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Ermittelung der Moleculargewichte. Hierzu ist es absolut erforderlich, das specifische Gewicht des betreffenden Elements in Dampfform zu bestimmen. Der auf diese Weise, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, ermittelte Werth ist dann zur Bestimmung des Moleculargewichts nur zu verdoppeln, da letzteres in allen Fällen gleich dem Doppelten des specifischen Gewichts in Dampfform ist (s. S. 76). Es ist dies eine einfache Consequenz der früher gemachten Annahme, dass die Molecüle in Dampfform den Raum von 2 At. Wasserstoff einnehmen. Legen wir aber den Wasserstoff als Einheit des Volums zu Grunde, so müssen wir naturgemäss, wenn wir das Gewicht der Molecüle ins Auge fassen, diese Einheit auch in gewichtlicher Beziehung annehmen. Enthält aber das Wasserstoffmolecül zwei Atome, so muss auch dessen relatives Gewicht gleich dem doppelten Atomgewichte des Wasserstoffs, oder da hier Atom- und specifisches Gewicht zusammenfallen, auch gleich dem zweifachen specifischen Gewichte dieses Elementes sein. Es ist somit allgemein das Moleculargewicht eines Elementes gleich dem Doppelten seines Volum- oder specifischen Gewichts in Dampfform (H = 1).

Was nun das Verhältniss zwischen dem Molecular- und Atomgewicht eines Elementes anbetrifft, so hängt dies ab von der Atomigkeit des Molecüls, d. h. von der Anzahl der im Molecüle des betreffenden Elementes enthaltenen Atome. Fällt das specifische oder Volumgewicht mit dem Atomgewichte zusammen, wie bei der Mehrzahl der Elemente, und ist daher das Molecül, nach früheren Erörterungen, zweiatomig, so ist das Moleculargewicht gleich dem doppelten Atomgewichte; ist dagegen das specifische Gewicht doppelt so gross als das Atomgewicht, wie bei dem Phosphor und Arsen, deren Molecül in Folge dessen als vieratomig betrachtet werden muss, so beträgt das Moleculargewicht das

Vierfache des Atomgewichts, während schliesslich bei Quecksilber, Zink, Cadmium das Atom- und Moleculargewicht zusammen fällt, da ersteres das Doppelte des specifischen Gewichts beträgt und mithin das Molecül dieser Elemente nur einatomig ist.

Nachstehende Tabelle wird die Beziehungen zwischen Atomgewicht, specifischem oder Volumgewicht und dem Moleculargewichte mehr zur Anschauung bringen:

Namen der Elemente	Specifisches Gewicht (H = 1)	Atomgewicht	Molecular-Gewicht	Atomigkeit
Wasserstoff	1	1	2	2
Chlor	35,5	35,5	71	2
Sauerstoff	16	16	32	2
Stickstoff	14	14	28	2
Phosphor	62	31	124	4
Arsen	150	75	300	4
Quecksilber	100	200	200	1
Zink	32,5	65	65	1
Cadmium	56	112	112	1

Aehnlich wie mit der Bestimmung des Moleculargewichts von Elementen verhält es sich auch mit den Moleculargewichtsbestimmungen von zusammengesetzten Körpern, von chemischen Verbindungen. Auch hier ist es erforderlich, das specifische Gewicht des betreffenden Körpers in Dampfform zu bestimmen und den unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ermittelten Werth sodann einfach zu verdoppeln. Hat man z. B. das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffs in Dampfform gleich 18,25 gefunden, d. h. ermittelt, dass der Chlorwasserstoff 18,25 mal schwerer als ein gleiches Volum Wasserstoff ist (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur), und ist das Moleculargewicht des Wasserstoffs gleich dem Doppelten des specifischen Gewichts, so muss naturgemäss das Moleculargewicht des Chlorwasserstoffdampfes auch gleich sein dem Zweifachen seines Volumgewichts, also 2 × 18,25 oder 36,5.

Die Zahl der Elemente und Verbindungen, welche sich unzersetzt in Dampfform verwandeln lassen, also eine directe Bestimmung des Moleculargewichts gestatten, ist eine verhältnissmässig geringe, unsere Kenntniss der Moleculargewichte ist daher, obschon man bei den chemischen Verbindungen bisweilen Analogien mit anderen, in volumetrischer Beziehung genau bekannten Körpern zu Hülfe genommen hat, eine sehr lückenhafte.

Nachstehende Tabelle enthält neben einander die Atom- und Moleculargewichte der Elemente:

Elemente	Symbol	Atomgewicht (genau)	Atomgewicht (abgerundet)	Molecular-gewicht
Aluminium	Al	27,04	27	?
Antimon	Sb	119,6	120	?
Arsen	As	74,9	75	300
Baryum	Ba	136,86	137	?
Beryllium	Be	9,08	9,1	?
Blei	Pb	206,39	206,5	?
Bor	B	10,9	11	?
Brom	Br	79,76	80	160
Cadmium	Cd	111,7	112	112
Cäsium	Cs	132,7	133	?
Calcium	Ca	39,91	40	?
Cer	Ce	140,2	140,2	?
Chlor	Cl	35,37	35,5	71
Chrom	Cr	52,45	52,5	?
Didym[1]	Di	142,12	142,2	?
Eisen	Fe	55,88	56	?
Erbium	Er	166	166	?
Fluor	F	19,06	19	?
Gallium	Ga	69,9	70	?
Gold	Au	196,2	196,2	?
Indium	In	113,4	113,4	?
Jod	J	126,54	127	254
Iridium	Ir	192,5	192,5	?
Kalium	K	39,03	39	?
Kobalt	Co	58,7	58,7	?
Kohlenstoff	C	11,97	12	?
Kupfer	Cu	63,18	63,2	?
Lanthan	La	138,22	138,5	?
Lithium	Li	7,01	7	?
Magnesium	Mg	23,94 (24,37)	24	?
Mangan	Mn	54,8 (55,07)	55	?
Molybdän	Mo	95,8	95,8	?
Natrium	Na	22,99	23	?
Nickel	Ni	58,7	58,7	?

[1]) Nach C. Auer v. Welsbach besteht das Didym aus zwei Elementen: Praseodym: 143,6 und Neodym: 140,8.

Elemente	Symbol	Atomgewicht (genau)	Atomgewicht (abgerundet)	Molecular-gewicht
Niob	Nb	93,7	93,7	?
Osmium	Os	195	195	?
Palladium	Pd	106,2	106,2	?
Phosphor	P	30,96	31	124
Platin	Pt	194,45	194,5	?
Quecksilber	Hg	199,8	200	200
Rhodium	Rh	104,1	104,1	?
Rubidium	Rb	85,2	85,2	?
Ruthenium	Ru	103,5	103,5	?
Sauerstoff	O	15,96	16	32
Schwefel	S	31,98	32	64
Selen	Se	78,87	79	158
Silber	Ag	107,66	108	?
Silicium	Si	28	28	?
Stickstoff	N	14,01	14	28
Strontium	Sr	87,3	87,3	?
Tantal	Ta	182	182	?
Tellur	Te	125	125	250
Thallium	Tl	203,7	203,7	?
Thorium	Th	232,45	232,5	?
Titan	Ti	48	48	?
Uran	U	239,8	240	?
Vanadin	V	51,1	51,1	?
Wasserstoff	H	1	1	2
Wismuth	Bi	207,5 (208,16)	208	?
Wolfram	W	184,0	184	?
Yttrium	Y	89,6	89,6	?
Zink	Zn	64,88 (65,29)	65	65
Zinn	Sn	117,35	117,5	?
Zirkonium	Zr	90,4	90,4	?

Die Atomgewichte des Decipiums: Dp, des Mosandriums: Ms, des Norvegiums: Ng, des Samariums: Sa, des Terbiums: Tb, des Germaniums: Ge, und des Thuliums: Tm, sind bis jetzt nicht sicher bekannt. Das Atomgewicht des Scandiums: Sc, soll 43,97, das des Ytterbiums: Yb, 172,6 betragen.

Die Beziehungen zwischen Atom- und Moleculargewicht wurden im Vorstehenden näher auseinandergesetzt, die Relationen, welche zwischen

Aequivalent- und Atomgewicht obwalten, sollen in dem nächsten Abschnitte, bei Besprechung der Werthigkeit der einzelnen Elemente, eine nähere Erläuterung finden. Wie schon erörtert, repräsentiren die Symbole der einzelnen Elemente je ein Atom derselben, wogegen die Formeln zusammengesetzter Körper je ein Molecül ausdrücken. Treten daher zusammengesetzte Körper in chemische Wechselwirkung, und wird der dabei stattfindende Process durch die chemische Zeichensprache versinnlicht, so kann dies nur im molecularen Sinne stattfinden. Die betreffenden Formeln sind daher als Molecularformeln zu betrachten. Wirkt z. B. das Kochsalz auf das Silbernitrat in Lösung ein, so werden stets je ein Molecül des ersteren mit einem Molecüle des letzteren zur Umsetzung gelangen, und hierdurch wieder je ein Molecül Chlorsilber und Natriumnitrat entstehen. Die nachstehende Gleichung, welche dies in Zeichen veranschaulicht, ist somit eine Molecularformel:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO^3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO^3}$$

Treten mehrere Molecüle zusammengesetzter Körper in Reaction, so drückt man dies dadurch aus, dass man die betreffende Zahl vor die bezügliche Formel setzt, z. B.:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Wasser,}}{3\,H^2O}$$

d. h. 1 Mol. Eisenoxyd und 6 Mol. Chlorwasserstoff liefern 1 Mol. Eisenchlorid und 3 Mol. Wasser. Bezüglich der Kennzeichnung der in den Molecülen enthaltenen Atomanzahlen vgl. S. 71.

Auch bei der Bildung von chemischen Verbindungen aus Elementen, sowie bei Zerlegung zusammengesetzter Stoffe in einfache, treten die Elemente in Wirklichkeit stets in molecularen Mengen in Action. Wollen wir im besonderen Hinblick auf diese Thatsache einen derartigen Vorgang veranschaulichen, ihn daher ebenfalls in Gestalt einer Molecularformel ausdrücken, so müssen wir auf die atomistische Structur der Molecüle der Elemente hierbei Rücksicht nehmen, d. h. berücksichtigen, wieviel Atome innerhalb des betreffenden Elementmolecüls enthalten sind. Wollen wir z. B. den Vorgang der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff als Molecularformel ausdrücken, so haben wir uns zu vergegenwärtigen einerseits, dass 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Wasser liefern, andererseits aber auch, dass das Molecül des Wasserstoffs und Sauerstoffs je 2 At. enthält. Eine derartige Gleichung würde somit folgendermaassen lauten:

$$(HH) + (HH) + (OO) = 2\,(H^2O) \text{ oder}$$
$$2\,(HH) + (OO) = 2\,(H^2O).$$

Der Vorgang bei der Bildung des Phosphorwasserstoffs zwischen 1 Mol. Phosphor und 6 Mol. Wasserstoff wird sich ausdrücken lassen:

$$(PPPP) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) = 4\,(PH^3)$$
$$\text{oder } (PPPP) + 6\,(HH) = 4\,(PH^3).$$

Da jedoch die Zahl der Elemente mit bekanntem Moleculargewichte und von bekannter atomistischer Structur der Molecüle verhältnissmässig gering ist, so hat sich für die chemischen Vorgänge zwischen einfachen Stoffen noch eine andere Schreibweise eingebürgert, welche nur die relativ kleinsten, in chemische Action tretenden Gewichtsmengen derselben berücksichtigt, also die Atome, und man hat daher solche Formeln zum Unterschiede von denen, welche das Molecül ins Auge fassen, als atomistische bezeichnet. Die Gleichung für die Bildung des Wassers und des Phosphorwasserstoffs werden daher im atomistischen Sinne lauten:

$$2\,H + O = H^2O$$
$$3\,H + P = PH^3$$

oder in Worten: 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff verbinden sich zu 1 Mol. Wasser, und 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff liefern 1 Mol. Phosphorwasserstoff.

In diesem Lehrbuche werden wir uns für die Elemente, ihre Verbindungen und Umsetzungen, nur dieser atomistischen Gleichungen bedienen, wogegen die Zeichensprache für zusammengesetzte Körper und ihre Zersetzungen, da erstere ja stets ein Molecül repräsentiren, naturgemäss eine moleculare sein wird.

Drücken die Formeln nur einfach die Zusammensetzung einer Verbindung aus, ohne auf die Gruppirung der Atome innerhalb der Molecüle derselben Rücksicht zu nehmen, so bezeichnet man dieselben als empirische. Sollen die Formeln dagegen auch gleichzeitig ein Bild geben von der Lagerung der Atome zu einander innerhalb der Molecüle der Verbindung, so werden dieselben Constitutionsformeln oder Structurformeln genannt. So drückt z. B. die empirische Formel der Phosphorsäure, H^3PO^4, nur aus, dass in dem Molecüle derselben drei Atome Wasserstoff, ein Atom Phosphor und vier Atome Sauerstoff enthalten sind, wogegen die entsprechende Constitutionsformel $O = P \begin{cases} O - H \\ O - H, \\ O - H \end{cases}$ in welcher die zwischen den einzelnen Atomen obwaltenden Bindekräfte oder Valenzen (s. S. 88) durch Striche angedeutet sind, gleichzeitig zeigt, dass die Sauerstoffatome direct mit dem Phosphor verbunden sind, die Wasserstoffatome aber indirect, d. h. durch Vermittelung von Sauerstoffatomen.

Soll aus den durch die Analyse ermittelten, in Gewichtsprocenten ausgedrückten Zahlen die Formel der analysirten Verbindung abgeleitet werden, so dividirt man die Procentzahlen durch die betreffenden Atomgewichte und vergleicht die so resultirenden Quotienten mit einander; hierdurch ergiebt sich alsdann das Verhältniss, in welchem die verschiedenen Elemente oder die aus denselben gebildeten Atomgruppen in der fraglichen Verbindung zu einander stehen. Es seien z. B. bei der Analyse des Kaliumcarbonats gefunden:

	Procente	Atomgew.	Quotient	Verhältnisszahl
Kohlensäureanhydrid, CO^2	. 31,83	44	0,723	1
Kaliumoxyd, K^2O	. 68,17	94	0,723	1

Das Verhältniss zwischen K^2O und CO^2 ist also 1 : 1, mithin die einfachste Formel des Kaliumcarbonats K^2OCO^2 oder K^2CO^3.

Die Analyse des Quecksilberchlorids ergiebt:

	Procente	Atomgew.	Quotient	Verhältnisszahl
Quecksilber, Hg	73,80	200	0,369	1
Chlor, Cl	27,20	35,5	0,738	2

Die einfachste Formel des Quecksilberchlorids ist somit $HgCl^2$. Ob jedoch jene Formeln in der That die wirkliche Zusammensetzung jener Verbindungen ausdrücken oder ob sie zu verdoppeln oder gar zu verdreifachen sind, darüber giebt die Analyse selbst keinen Aufschluss. Hierzu ist es erforderlich, durch Bestimmung des specifischen Gewichtes in Dampfform — Dampfdichte — und Multiplication desselben mit 2 oder mit 28,9, je nachdem dasselbe auf Wasserstoff oder auf Luft als Einheit bezogen ist (S. 76 und 81), das Moleculargewicht der Verbindung zu ermitteln und mit diesem dann dasjenige Moleculargewicht zu vergleichen, welches sich aus der durch die Analyse gefundenen Formel berechnet. Für das Kaliumcarbonat ist eine derartige Bestimmung wegen der Nichtflüchtigkeit desselben unausführbar. Für Quecksilberchlorid dagegen ergiebt sich das specifische Gewicht des Dampfes als 135,5 (Wasserstoff = 1) oder 9,626 (Luft = 1), es beträgt das Moleculargewicht also

$$2 \times 135{,}5 = 271, \text{ oder}$$
$$28{,}9 \times 9{,}626 = 271.$$

Der Formel $HgCl^2$ entspricht aber ein Moleculargewicht von 271:

$$\begin{aligned} Hg &= 200 \\ Cl^2 &= \underline{\ 71} \\ & \ \ 271, \end{aligned}$$

es muss also die Formel $HgCl^2$ der einfachste Ausdruck für das Molecül des Quecksilberchlorids sein.

Werthigkeit der Elemente.

Bei der Betrachtung der Verbindungen, welche der Wasserstoff mit dem Chlor, dem Sauerstoff, dem Stickstoff und dem Kohlenstoff eingeht, muss es auffallen, wie verschiedene Anzahlen von Wasserstoffatomen die Atome dieser Elemente zu binden im Stande sind. Während aus der Formel des Chlorwasserstoffs: HCl, hervorgeht, dass das Chloratom nur ein Atom Wasserstoff zu binden vermag, zeigen die Formeln des Wassers: H^2O, des Ammoniaks: NH^3, des Grubengases: CH^4, dass der Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff bezüglich zwei, drei, vier Atome des Wasserstoffs fixiren kann. Eine solche Verschiedenheit in der Bindekraft der Atome tritt nicht nur bei diesen vier Elementen auf, sondern sie zeigt sich auch bei den übrigen einfachen Stoffen. Auch hier finden wir Elemente, welche je 1, 2, 3, 4 At. Wasserstoff oder 1, 2, 3, 4, ja 5 und 6 At. Chlor binden können. Es liegt daher wohl der Gedanke nahe, dass die Atome der verschiedenen Elemente auch eine verschieden grosse Bindekraft, Anziehungskraft, besitzen.

Um die verschiedene Grösse dieser Bindekraft, welche die Atome der Elemente bei der Vereinigung mit anderen Elementatomen zeigen, zu bemessen und unter einander zu vergleichen, war es erforderlich, auch hier eine Einheit anzunehmen. Dazu eignet sich kein Element besser, als der Wasserstoff, denn gerade dieser Körper zeichnet sich unter allen einfachen Stoffen durch die Einfachheit seiner bei gewöhnlicher Temperatur meist gasförmigen Verbindungen aus, er ist daher mehr als andere Elemente geeignet, die Bindekraft von Elementen festzustellen und zu bemessen. Die Zahl der Wasserstoffatome, welche das Atom eines Elementes bei der Bildung des Molecüls seiner Wasserstoffverbindung zu binden im Stande ist, bietet einen Maassstab für die Grösse der Bindekraft, oder wie man sich auch ausdrückt, für die *Werthigkeit*, *Atomigkeit*, *Sättigungscapacität*, *Affinivalenz* oder den *Werthigkeitscoëfficienten* dieses Elementes. Je nachdem somit ein Elementatom im Stande ist, 1, 2, 3 oder 4 At. Wasserstoff zu einem Molecül einer Wasserstoffverbindung zu fixiren, bezeichnet man dasselbe als ein ein-, zwei-, drei- oder vierwerthiges oder atomiges (nicht zu verwechseln mit der im Früheren [S. 75] erklärten Atomigkeit der Elementmolecüle). Auch pflegt man wohl diese verschiedene Bindekraft so auszudrücken, dass man sagt, ein Elementatom besitzt 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Affinitätseinheiten, wobei je als Maass für die Bestimmung des chemischen Werthes (Werthigkeit) der des Wasserstoffatoms = 1 dient.

Da wo der Wasserstoff in Ermangelung von Verbindungen nicht als Maassstab dienen kann, hat man das dem Wasserstoff gleichwerthige Chlor, welches mit allen Elementen Verbindungen eingeht, oder ein anderes seiner Werthigkeit nach genau bekanntes Element als Maassstab verwendet.

Während ein einwerthiges Element naturgemäss nur ein Atom eines anderen einwerthigen Körpers bindet, kann ein zweiwerthiges Element sowohl zwei einwerthige, als auch ein zweiwerthiges Atom, ein dreiwerthiges Element drei einwerthige, oder ein zweiwerthiges und ein einwerthiges oder schliesslich auch ein anderes dreiwerthiges Element fixiren. Bei vier-, fünf- und sechswerthigen Elementen muss naturgemäss die Mannigfaltigkeit in dieser Beziehung eine noch viel grössere sein.

Um die Werthigkeit der Elementatome zu veranschaulichen, pflegt man die Valenz derselben entweder in römischen Ziffern oder in Verticalstrichen gleichsam als Exponent über die chemischen Zeichen oder an die rechte Seite derselben zu schreiben:

$$Cl^{I} \text{ oder } \overset{|}{Cl},\ O^{II} \text{ oder } \overset{||}{O},\ N^{III} \text{ oder } \overset{|||}{N},\ C^{IV} \text{ oder } \overset{||||}{C} \text{ etc.}$$

Bei Aufstellung von Structurformeln drückt man die zwischen den einzelnen Atomen obwaltenden Bindekräfte oder Valenzen durch Bindestriche aus.

Einige Beispiele mögen dies näher erläutern.

Einwerthige Elemente.

H — H	Cl — Cl	Na — Na	Ag — Ag
Wasserstoffmolecül	Chlormolecül	Natriummolecül	Silbermolecül

H — Cl	Na — Cl	Ag — Cl
Chlorwasserstoff	Chlornatrium	Chlorsilber

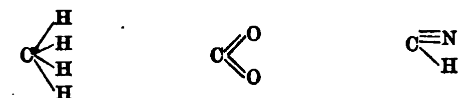
Zweiwerthige Elemente.

O = O	H>O (H—O—H)	Cu = O
Sauerstoffmolecül	Wasser	Kupferoxyd

Dreiwerthige Elemente.

B(—Cl)(—Cl)(—Cl)	O=B—O—B=O	B ≡ N
Chlorbor	Borsäureanhydrid	Borstickstoff.

Vierwerthige Elemente.



Sumpfgas Kohlensäureanhydrid Cyanwasserstoff

Die Zahl der Verbindungen, welche die Elemente nach den Gesetzen der Werthigkeit eingehen können, wird noch beträchtlich vermehrt durch die Fähigkeit, die die Atome mehrwerthiger Elemente besitzen, sich bei Eingehung einer Verbindung dadurch ketten- oder reihenförmig an einander zu lagern, dass sie einen Theil ihrer Affinitätseinheiten zu gegenseitiger Sättigung und Bindung verbrauchen und nur die dann noch übrig bleibenden Valenzen zur Sättigung von Atomen anderer Elemente verwenden. Die durch Atomverkettung entstehenden Verbindungsmolecüle müssen natürlich im Vergleich zu den Molecülen, welche durch einfache Sättigung der Valenzen gebildet werden, eine complicirtere Gestalt besitzen, z. B. Chlorsäure,

$$HClO^3 = Cl—O—O—O—H,$$

Schwefelsäureanhydrid,

$$SO^3 = O—S—O \text{ (S und beide O verbunden durch } \diagdown O \diagup)$$

Eisenchlorid,

$$Fe^2Cl^6 = (Cl)_3\!>\!Fe — Fe\!<\!(Cl)_3$$

Die Erscheinung der Atomverkettung tritt namentlich bei den Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums in ausgeprägter Weise auf.

Das Studium der Werthigkeit oder der atombindenden Kraft der verschiedenen Elemente ist für das Verständniss und die Interpretation der chemischen Verbindungen, sowohl in Rücksicht auf ihre Bildung aus den Elementen, wie auch auf ihre Umsetzungen, von ausserordentlicher Wichtigkeit. Auch bei letzteren beobachtet man, dass die einzelnen Elemente sich entsprechend ihrer Werthigkeit ersetzen oder vertreten, dass also ein einwerthiges Elementatom immer nur durch ein einwerthiges ersetzt wird, dass dagegen die mehrwerthigen, wie durch einige der vorstehenden Beispiele angedeutet ist, mehrere ein-, zwei- oder mehrwerthige Elemente, je nach ihrer Affinitätsgrösse, vertreten können. Berücksichtigt man bei diesen gegenseitigen Vertretungen oder diesem Austausche der Elementatome auch die relativen Gewichtsmengen, welche hierbei zur Wirkung kommen, so gelangt man zu Zahlen, welche wir schon früher als die Aequivalent- oder Ersatzgewichte kennen gelernt haben, da letztere ja nur unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ausdrücken, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elementatome sich mit einander verbinden, oder sich bei Umsetzungen vertreten. Die Aequivalentgewichte müssen somit in naher Beziehung einestheils zu der Werthigkeit der Atome, andererseits aber auch zu deren relativen Gewichten, den Atomgewichten, stehen.

An den Beispielen der Wasserstoffverbindungen des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und Kohlenstoffs lassen sich diese Beziehungen leicht veranschaulichen.

Die Formel HCl drückt aus, dass sich 1 At. Wasserstoff (1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Chlor (35,5 Gew.-Thln.) vereinigt, das Aequivalentgewicht des Chlors ist somit $= 35,5$.

In dem Wasser (H^2O) sind 2 At. Wasserstoff (2×1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Sauerstoff (16 Gew.-Thln.) verbunden, das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs ist somit $\frac{16}{2} = 8$, denn 8 Gew.-Thle. Sauerstoff binden 1 Gew.-Thl. Wasserstoff.

In dem Ammoniak (NH^3) sind 3 At. Wasserstoff (3×1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Stickstoff (14 Gew.-Thln.) vereinigt, $\frac{14}{3} = 4,66$ Gew.-Thle. Stickstoff sind also äquivalent 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, oder das Aequivalentgewicht des Stickstoffs ist 4,66.

Schliesslich in dem Sumpfgas (CH^4) sind 4 At. Wasserstoff (4×1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Kohlenstoff (12 Gew.-Thln.) verbunden, $\frac{12}{4} = 3$ Gew.-Thle. Kohlenstoff verbinden sich also mit 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, d. h. das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs ist $= 3$.

Bei dem Chlor ist somit das Aequivalentgewicht gleich dem Atomgewichte, $= \frac{35}{1}$, bei dem Sauerstoff gleich der Hälfte, $= \frac{16}{2}$, bei dem

Stickstoff gleich dem Drittel, $= \frac{14}{3}$ und bei dem Kohlenstoff gleich dem Viertel des Atomgewichts, $= \frac{12}{4}$. Die Zahlen 1, 2, 3, 4, welche in diesen Quotienten als Nenner figuriren, sind aber die Werthigkeitscoëfficienten der betreffenden Elemente. Wir gelangen also zu dem Aequivalentgewichte eines Elementes, wenn wir dessen Atomgewicht durch den Werthigkeitscoëfficienten desselben dividiren. Es ist selbstredend, dass das, was wir an jenen vier Elementen anschaulich gemacht haben, ebenso auch für alle übrigen Geltung hat, und dass dieses Verhältniss zwischen Atom- und Aequivalentgewicht nicht nur in den Wasserstoffverbindungen, sondern auch in jeder beliebigen Verbindung, wenn auch in weniger einfacher Gestalt, zum Ausdruck kommt. Obschon es so den Anschein hat, als wären die Aequivalentgewichte durch das erwähnte Verhältniss zu dem Atomgewichte als Zahlenwerthe genau präcisirt, so ist dies doch nicht bei allen Elementen der Fall, da der Werthigkeitscoëfficient einzelner Elemente unter verschiedenen Verhältnissen anscheinend ein verschiedener, also ein schwankender ist. Die Frage, ob die Werthigkeit oder die atombindende Kraft der Elemente überhaupt eine constante und unveränderliche, oder ob sie auch durch äussere Umstände beeinflusst sei, ist zwar noch nicht mit Sicherheit entschieden, immerhin lehrt jedoch die Erfahrung, dass die verschiedene Werthigkeit oder Affinitätsgrösse verschiedener Elemente zwar hauptsächlich durch ihre stoffliche Natur bedingt und hierdurch zu einer constanten gemacht wird, dass aber andererseits noch äussere Einflüsse hierbei mitwirken, welche die Werthigkeit verändern und sie daher zu einer schwankenden Grösse machen können. Wir dürfen daher mit Sicherheit nur da Aequivalentzahlen aufstellen, wo wir uns über die Werthigkeit vollständig im Klaren befinden. Der frühere, nach jetziger Anschauungsweise veraltete Begriff des Aequivalentgewichtes nahm allerdings, indem er nur ermittelte, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elemente sich mit einander verbinden, und diese dann als äquivalent bezeichnete, auf die Valenz keine Rücksicht. Die modernen Aequivalentzahlen, welche man in Relation mit der Werthigkeit der Elementatome gebracht hat, bezeichnen dagegen diejenigen relativen Gewichtsmengen der Elemente, welche sich vermöge ihrer gleichen Bindekraft gegenseitig binden und vertreten. Während man früher aus den gewichtlichen Resultaten der Analyse mehrerer beliebiger Verbindungen eines Elementes einfach die kleinste Quantität desselben ermittelte, welche hierbei in Verbindung eintrat, und diese dann als Aequivalentzahl annahm, ist jetzt hierzu noch die Kenntniss der Werthigkeit ein unbedingtes Erforderniss.

Obschon man auch früher die Aequivalentzahlen auf die Einheit des Wasserstoffs bezog, so liess man doch die jetzige wesentliche Bedingung derselben unberücksichtigt, dass diese Einheit, dieses eine Atom oder dieser eine Gewichtstheil Wasserstoff gleichzeitig eine Affinitätseinheit repräsen-

tirt, dass also die demselben gleichwerthige, äquivalente Menge eines anderen Elements ebenfalls eine Affinitätseinheit ausdrücken muss. So bezeichnete man ehemals das Aequivalentgewicht des Stickstoffs als 14, da derselbe in dieser Menge bei den Verbindungen und Umsetzungen stets auftritt, man liess aber ausser Acht, dass nicht jene 14 Gew.-Thle. Stickstoff, die ja drei Affinitätseinheiten repräsentiren, mit 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, der nur eine repräsentirt, gleichwerthig sein können, sondern dass, wie ja deutlich aus der Formel des Ammoniaks: NH^3, hervorgeht, nur der dritte Theil von 14, also 4,66 Gew.-Thle. Stickstoff, wirklich 1 Gew.-Thl. Wasserstoff äquivalent sind.

Ein weiterer Umstand, welcher die Bestimmung der Werthigkeit der Elemente erschwert, ist der, dass die atombindenden Kräfte derselben in den Verbindungen häufig nicht alle zur Geltung, zum gegenseitigen Ausgleiche, kommen, sondern in nicht seltenen Fällen eine Anzahl der vorhandenen Affinitätseinheiten unbefriedigt bleibt. Verbindungen der letzteren Art bezeichnet man als ungesättigte, im Gegensatz zu den gesättigten, in welchen sich sämmtliche atombindenden Kräfte ausgeglichen haben, also alle Affinitätseinheiten befriedigt sind. So fungiren z. B. einzelne der vierwerthigen Elemente bisweilen nur als zweiwerthige, ebenso kommen bei den fünfwerthigen Elementen häufig zwei Valenzen nicht zur Geltung, so dass dieselben nur als dreiwerthig erscheinen. In dem Kohlensäureanhydrid: CO^2, sind die vier Affinitätseinheiten des vierwerthigen Kohlenstoffs durch die vier Affinitätseinheiten zweier zweiwerthigen Sauerstoffatome gesättigt, während in dem Kohlenoxyd: CO nur zwei Affinitätseinheiten durch ein Atom Sauerstoff gebunden, die übrigen beiden dagegen unbefriedigt sind. Das Kohlensäureanhydrid ist daher als eine gesättigte Verbindung, das Kohlenoxyd als eine ungesättigte zu betrachten:

$$C \begin{matrix} = = O \\ = = O \end{matrix} \qquad\qquad C = = O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \|$$

Kohlensäureanhydrid — Kohlenoxyd

Auch die Molecüle von Verbindungen, deren Affinitätseinheiten vollständig gesättigt sind, können sich noch mit einander zu sogenannten Molecularverbindungen vereinigen. Als die Ursache dieser Vereinigung ist die Anziehung zu bezeichnen, welche die zu Molecülen vereinigten Atome noch über die Grenze dieser Molecüle hinaus auszuüben im Stande sind. Zu diesen Molecularverbindungen zählen die sogenannten Doppelsalze, z. B. $2\,KCl + PtCl^4$: Kaliumplatinchlorid; $2\,HF + SiF^4$: Kieselfluorwasserstoff etc., sowie ferner die Verbindungen mit Krystallwasser.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die Elemente nach ihrer Werthigkeit geordnet:

Einwerthige Elemente.

Element	Zeichen
Wasserstoff	H
Chlor	Cl
Brom	Br
Jod	J
Fluor	F
Kalium	K
Natrium	Na
Lithium	Li
Cäsium	Cs
Rubidium	Rb
Silber	Ag

Zweiwerthige Elemente.

Element	Zeichen
Sauerstoff	O
Schwefel	S
Selen	Se
Tellur	Te
Calcium	Ca
Baryum	Ba
Strontium	Sr
Blei	Pb
Magnesium	Mg
Zink	Zn
Cadmium	Cd
Beryllium	Be
Kupfer	Cu
Quecksilber	Hg

Dreiwerthige Elemente.

Element	Zeichen
Bor	B
Wismuth	Bi
Gold	Au
Thallium [1]	Tl
Indium	In
Cer	Ce
Lanthan	La
Didym (?)	Di
Yttrium	Y
Erbium	Er
Gallium	Ga

Drei- und fünfwerthige Elemente.

Element	Zeichen
Stickstoff	N
Phosphor	P
Arsen	As
Antimon	Sb
Tantal	Ta
Niob	Nb
Vanadin	V

Vierwerthige Elemente.

Element	Zeichen
Kohlenstoff	C
Silicium	Si
Zinn	Sn
Titan	Ti
Zirkonium	Zr
Thorium	Th
Aluminium	Al
Eisen	Fe
Chrom	Cr
Mangan	Mn
Cobalt	Co
Nickel	Ni
Platin	Pt
Palladium	Pd
Iridium	Ir
Osmium	Os
Rhodium	Rh
Ruthenium	Ru

Sechswerthige Elemente.

Element	Zeichen
Wolfram	W
Molybdän	Mo
Uran	Ur

Eintheilung und Nomenclatur der Elemente und der chemischen Verbindungen.

Die Eintheilung und Gruppirung der verschiedenen Elemente hat im Laufe der Zeit eine mehrfache Aenderung erfahren, je nachdem die Gesichtspunkte und die Merkmale, von denen man hierbei ausging, wechselten. Alle diese Systeme leiden jedoch an dem gemeinsamen Fehler, dass sie der streng wissenschaftlichen, durch scharf markirte Kennzeichen charakterisirten Eintheilung entbehren. Die mannigfachen Uebergänge und Anknüpfungspunkte, welche zwischen den zu anscheinend verschiedenen Elementgruppen gehörigen Körpern vorhanden sind, haben vorläufig eine derartige scharfe Trennung unmöglich gemacht. Die naturgemässeste Eintheilung dürfte vielleicht unter Zugrundelegung der Werthigkeit der Elemente sich ermöglichen lassen, jedoch auch hier stellt sich in den dabei hervortretenden, im Vorstehenden bereits angedeuteten Schwankungen ein bedeutendes Hinderniss entgegen.

---

[1] Thallium ist ein- und dreiwerthig.

	I. 1 werth.	II. 2 werth.	III. 3 werth.	IV. 4 werth.	V. 3 werth.	VI. 2 werth.	VII. 1 werth.	VIII.	IX.	X.
H 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	Li 7,01	Be 9,08	B 10,9	C 11,97	N 14,01	O 15,96	F 19,06	—	—	—
	15,98	*14,86*	*16,14*	*16,03*	*16,95*	*16,02*	*16,31*			
—	Na 22,99	Mg 23,94	Al 27,04	Si 28,0	P 30,96	S 31,98	Cl 35,37	—	—	—
	16,04	*15,97*	*16,96*	*20,0*	*20,14*	*20,47*	*19,43*			
—	K 39,03	Ca 39,91	Sc 44	Ti 48	V 51,1	Cr 52,45	Mn 54,8	Fe 55,88	Co 58,7	Ni 58,7
	24,15	*24,97*	*25,9*	*23*	*23,8*	*26,42*	*24,96*			
—	Cu 63,18	Zn 64,88	Ga 69,9	? 72?	As 74,9	Se 78,87	Br 79,76	—	—	—
	22,02	*22,42*	*19,7*	*18,4*	*18,8*	*16,93*	*19,24*			
—	Rb 85,2	Sr 87,3	Y 89,6	Zr 90,4	Nb 93,7	Mo 95,8	? 99?	Ru 103,5	Rh 104,1	Pd 106,2
	22,46	*24,4*	*23,8*	*26,95*	*25,9*	*29,2*	*27,54*			
—	Ag 107,66	Cd 111,7	In 113,4	Sn 117,35	Sb 119,6	Te 125,0?	J 126,54	—	—	—
	25,04	*25,16*				*17,12*				
—	Cs 132,7	Ba 136,86	La Ce Di[1] 138,2 140,2 142		—	—	—	—	—	—
	32,3	*32,14*								
—	? 165?	? 169?	Er 166	? 173?	Ta 182	W 184,0	?	Os 195	Ir 192,5	Pt 194,45
	31,2	*30,8*	*37,7*	*33,39*	*25,5*					
—	Au 196,2	Hg 199,8	Tl 203,7	Pb 206,39	Bi 207,5	—	—	—	—	—
				26,06						
—	—	—	—	Th 232,45	—	U 239,8	—	—	—	—
	M^2O	MO	M^2O^3	MO^2	M^2O^5	MO^3	M^2O^7	MO^3	MO^2	MO

[1]) Vgl. S. 83.

In der neuesten Zeit hat man versucht, eine Eintheilung der Elemente auf der Basis des von **Lothar Meyer** und von **D. Mendelejeff** ausgebildeten **periodischen Systemes** zu ermöglichen. Die Grundlage dieses Systemes bildete die Beobachtung, dass fast alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente in einer directen Abhängigkeit zu der Grösse ihrer Atomgewichte stehen, oder, um es mathematisch auszudrücken, dass diese Eigenschaften **Functionen**, und zwar **periodische Functionen** der Atomgewichte sind. Ordnet man die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte zu einer Reihe, so findet man, dass nach gewissen Intervallen und bei gewissen Differenzen im Werthe der Atomgewichte, chemisch ähnliche Elemente wiederkehren. Für das erste Glied der Reihe, den Wasserstoff, ist kein Analogon bekannt. Dagegen finden sich die wesentlichsten Eigenschaften des zweiten Gliedes, des Lithiums (Li = 7), nach einem Zuwachse des Atomgewichtes von etwa 16 Einheiten im neunten Gliede, dem Natrium (Na = 23), und nach einem abermaligen Zuwachse von 16 Einheiten im sechzehnten Gliede, dem Kalium (K=39), wieder. Von letzterem weicht das vierte Element der Gruppe der Alkalimetalle, das Rubidium (Rb = 85,2) im Atomgewichte um 46,2 (fast 3 × 16), und von diesem das Cäsium (Cs = 132,7) um 47 (fast 3 × 16) Einheiten ab. An jedes dieser fünf Alkalimetalle schliesst sich alsdann in der Reihe der Atomgewichte ein Element aus der Gruppe der alkalischen Erdmetalle, deren Atomgewichte nahezu dieselben Differenzen zeigen wie die der Alkalimetalle. Aehnliches gilt von den Elementen, welche auf die alkalischen Erdmetalle folgen. Bricht man diese Reihe bei chemisch ähnlichen Elementen ab, so erhält man eine Anzahl von Perioden, in deren Horizontalreihen die Elemente nach dem Atomgewichte geordnet sind, während die Verticalreihen von chemisch ähnlichen, zu natürlichen Gruppen zusammengehörenden Elementen gebildet werden. Zur Erzielung dieser regelmässigen Anordnung war es jedoch erforderlich, in den Reihen noch einige Lücken zu lassen, Lücken, welche in späterer Zeit vielleicht durch noch zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden.

Die Mehrzahl der durch obige Anordnung gebildeten Gruppen zerfällt nach der grösseren oder geringeren Aehnlichkeit ihrer Einzelglieder in eine grössere Haupt- und in eine kleinere Nebengruppe:

I.	Hauptgruppe	Li	Na		K		Rb		Cs	
	Nebengruppe					Cu		Ag		Au
II.	Hauptgruppe	Be	Mg		Ca		Sr		Ba	
	Nebengruppe					Zn		Cd		Hg
III.	Hauptgruppe	B	Al		—		Y		Ce	
	Nebengruppe					Ga		In		Tl
IV.	Hauptgruppe	C	Si		Ti		Zr		La	
	Nebengruppe							Sn		Pb
V.	Hauptgruppe	N	P		As		Sb		Bi	
	Nebengruppe			V		Nb		Ta		
VI.	Hauptgruppe	O	S		Se		Te			
	Nebengruppe			Cr		Mo		W		
VII.	Hauptgruppe	F	Cl		Br		J			
	Nebengruppe			Mn						

Wie bereits oben erwähnt, sind fast alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente periodische Functionen von der Grösse des Atomgewichts. Bei den physikalischen Eigenschaften tritt dies besonders hervor bei

dem Atomvolum (Quotienten aus Atomgewicht und specifischem Gewicht), der Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, dem specifischen Brechungsvermögen, der specifischen Wärme, sowie der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität. Bezüglich des chemischen Verhaltens zeigt sich eine Regelmässigkeit in dem Wechsel zwischen elektropositiven und elektronegativen Elementen mit Zunahme des Atomgewichts. Die ersten Glieder aller Perioden bestehen aus elektropositiven Elementen (Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba); in den darauf folgenden Reihen schwächt sich der basische Charakter mehr und mehr ab und geht allmälig in den elektronegativen, säurebildenden der Halogene (F, Cl, Br, J) über. Auch die chemische Valenz der Elemente zeigt bei vorstehender Anordnung eine gewisse Regelmässigkeit: die Gruppe I. der Tabelle umfasst besonders die einwerthigen Metalle, die Gruppe II. die zweiwerthigen, die Gruppe III. die dreiwerthigen, die Gruppe IV. die vierwerthigen Elemente; von Gruppe V. an sinkt die Werthigkeit wieder, indem diese nur dreiwerthige Elemente, die VI. Gruppe besonders zweiwerthige und die VII. Gruppe einwerthige Elemente enthält. Eine noch grössere Regelmässigkeit waltet in der Zusammensetzung der Oxyde ob: die Quantität Sauerstoff, welche von einem Atome der verschiedenen Elemente gebunden wird, wächst von Gruppe zu Gruppe um ein halbes Atom, um bei Gruppe VIII. dann wieder zu sinken (s. Tabelle; M = Metall).

Der Umstand, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Functionen der Atomgewichte sind, scheint darauf hinzuweisen, dass die Atome der verschiedenen Elemente nur als Aggregate oder Condensationen ein und derselben Ursubstanz anzusehen sind. Welcher Art diese Ursubstanz ist, lässt sich nicht angeben, jedenfalls ist sie nicht nach der Hypothese von Prout mit dem Wasserstoff zu identificiren, da die Atomgewichte nicht einfache Multipla desjenigen des Wasserstoffs sind.

Eine sehr häufig zu Grunde gelegte Eintheilung der Elemente ist die in Metalle und Metalloide. Erstere charakterisiren sich durch ihren Aggregatzustand, ihr hohes specifisches Gewicht, ihren eigenthümlichen Glanz (Metallglanz), sowie durch gute Leitung der Wärme und Elektricität, wogegen den Metalloiden diese Eigenschaften mehr oder minder abgehen. Doch sind auch hier die Grenzen nirgends scharf gezogen, und zahlreiche Uebergänge lassen nach diesen äusseren Eigenschaften ein Element bald zu der einen, bald zu der anderen Gruppe zählen. Auch sind wohl die Metalle als Basen bildende, die Metalloide als Säuren bildende Elemente bezeichnet worden, da die Verbindungen derselben mit Sauerstoff und Wasserstoff bei ersteren elektropositive: basische —, bei letzteren elektronegative: saure — Eigenschaften besitzen. Wir werden in diesem Lehrbuche die alte Eintheilung in Metalle und Metalloide ihrer Mängel und Unvollkommenheiten wegen vernachlässigen, und bei Gruppirung der Elemente deren übereinstimmende chemische Charaktere zu Grunde legen. Es mögen jedoch diejenigen Elemente hier Erwähnung finden, welche man gewöhnlich als Metalloide zu bezeichnen pflegt:

Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Wismuth
Chlor	Schwefel	Phosphor	Bor
Brom	Selen	Arsen	Kohlenstoff
Jod	Tellur	Antimon	Silicium
Fluor			

Die Nomenclatur der zusammengesetzten Körper hat ebenfalls im Laufe der Zeit mannigfache Aenderungen erfahren, so dass sich für jede der einzelnen Verbindungen, je nach den besonderen Ansichten der verschiedenen Forscher, auch verschiedene, zum Theil recht willkürliche Bezeichnungen eingelebt haben. Diese früher und theilweise auch noch jetzt gebräuchlichen Namen, besonders die in pharmaceutischer Beziehung wichtigen Synonyma, sind in dem speciellen Theile dieses Lehrbuches ebenfalls berücksichtigt; als hauptsächliche Nomenclatur ist eine solche acceptirt worden, welche bei möglichster Einfachheit etwaige Irrthümer und Verwechselungen ausschliesst. Auf die Principien derselben wird später, soweit es erforderlich scheint, specieller eingegangen werden.

Eine weitere Eintheilung der zusammengesetzten Körper hat man nach ihrer chemischen Natur in sofern eintreten lassen, als man dieselben in Säuren, Basen und Salze differenzirt.

Säuren.

Die Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, ihren Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall zu ersetzen, wenn sie unter geeigneten Umständen mit Metallen, Metalloxyden (deren Sauerstoffverbindungen) oder Metallhydroxyden (deren Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen) in Berührung gebracht werden, z. B.:

Schwefelsäure + Eisen = Ferrosulfat + Wasserstoff
$H^2SO^4 \quad Fe \quad FeSO^4 \quad H^2$

Schwefelsäure + Kupferoxyd = Kupfersulfat + Wasser
$H^2SO^4 \quad CuO \quad CuSO^4 \quad H^2O$

Salpetersäure + Kaliumhydroxyd = Kaliumnitrat + Wasser
$HNO^3 \quad KHO \quad KNO^3 \quad H^2O$

Sind die Säuren in Wasser löslich, so zeichnen sie sich durch sauren Geschmack und durch saure Reaction, d. h. durch charakteristische Veränderung von Pflanzenfarben aus. Der blaue Lackmusfarbstoff, sowie der blaue Farbstoff des Veilchens wird in Roth verwandelt.

Nach der Anzahl der in den Säuren vorhandenen, durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome bezeichnet man erstere als ein-, zwei-, drei- oder mehrbasische. Eine einbasische Säure wird daher nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom, eine zweibasische zwei, eine *n*-basische *n* solcher vertretbarer Wasserstoffatome im Molecül enthalten, z. B.:

HNO^3	H^2SO^4	H^3PO^4	H^4SiO^4
Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kieselsäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch	vierbasisch

Nach der Art ihrer Zusammensetzung hat man auch die Säuren eingetheilt in Haloidsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren.

Die Haloidsäuren, jedenfalls die einfachste Art der Säuren, sind einfache Wasserstoffverbindungen einzelner Elemente, welche den Charakter

einer Säure tragen. Als solche bezeichnet man hauptsächlich die Verbindungen der sogenannten Halogene (Salzbildner), des Chlors, Broms, Jods und Fluors, jedoch sind auch hierzu die Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs zu zählen:

ClH	BrH	JH
Chlorwasserstoffsäure	Bromwasserstoffsäure	Jodwasserstoffsäure

FH	SH^2	SeH^2	TeH^2
Fluorwasserstoffsäure	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff	Tellurwasserstoff

Oxysäuren oder Sauerstoffsäuren, ihrer Zahl nach die grösste der Säuregruppen, sind Säuren, die neben dem Elemente, von dem sich dieselben ableiten, noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Die Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. sind daher als Oxysäuren zu bezeichnen. Da in diesen Säuren der Wasserstoff stets an ein Sauerstoffatom und dieses erst wieder durch seine zweite Affinitätseinheit an das betreffende elektronegative Element oder einen sauerstoffhaltigen, elektronegativen Atomcomplex (Säureradical)[1] gebunden ist, mithin in denselben ein oder mehrere Wasserreste OH (Hydroxyle) vorhanden sind, so lässt sich in den Oxysäuren die Basicität auch nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen: OH, bemessen:

$$NO^2{-}O{-}H \qquad SO^2\begin{cases}O{-}H\\O{-}H\end{cases} \qquad PO\begin{cases}O{-}H\\O{-}H\\O{-}H\end{cases}$$

Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch

Die Sulfosäuren enthalten ausser dem betreffenden elektronegativen Elemente noch Wasserstoff und Schwefel, welcher hier die Stelle des Sauerstoffs vertritt. Man kann daher diese Gruppe von Körpern auch als Sauerstoffsäuren betrachten, deren Sauerstoffatome durch eine entsprechende Anzahl von Schwefelatomen ersetzt ist, z. B.:

H^2CO^3	H^2CS^3
Hypothetische Kohlensäure	Sulfocarbonsäure

Diesen Sulfosäuren entsprechen die Seleno- und Tellurosäuren, Säuren, in welchen das Selen und Tellur dieselbe Rolle spielt, wie in den Sulfosäuren der Schwefel.

---

[1]) Als Radicale bezeichnet man Reste von chemischen Verbindungen, die bei den Umsetzungen sich insofern wie Elemente verhalten, als sie sich wie diese in die verschiedensten Verbindungen übertragen lassen (siehe zweiten organ. Theil). Z. B.: NO^2 Nitroxyl, UrO^2, Uranyl etc.

$$(UrO^2)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,NO^2{-}OH = (UrO^2)\begin{cases}O-NO^2\\O-NO^2\end{cases} + 2\,H^2O$$

Uranhydroxyd — Salpetersäure — Uraninitrat — Wasser

Basen.

Als Basen werden wasserstoffhaltige Körper bezeichnet, welche die Eigenschaft besitzen, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, mit Säuren sich zu Salzen zu vereinigen. Sie sind als Wasserstoffverbindungen zu betrachten, in denen der Wasserstoff durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom mit einem elektropositiven Metall, oder einem elektropositiven Atomcomplex verbunden ist. Man kann somit auch hier zwischen Oxybasen und Sulfobasen unterscheiden, je nachdem die betreffende Base OH: Hydroxylgruppen, oder SH: Hydrosulfylgruppen, enthält. Als Basen wirken besonders die Hydroxyde (Verbindungen der Metalle mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen: OH), und die Hydrosulfide (Verbindungen der Metalle mit einer oder mehreren Hydrosulfylgruppen: SH). Die in Wasser löslichen Basen besitzen einen laugenhaften Geschmack und üben auf Pflanzenfarben eine alkalische Reaction aus, d. h. sie machen den durch Säuren gerötheten Lackmusfarbstoff wieder blau, färben Veilchensaft grün, Curcumafarbstoff braun.

Entsprechend den ein-, zwei- und mehrbasischen Säuren unterscheidet man zwischen ein-, zwei- und mehrsäurigen Basen, je nachdem letztere eine, zwei oder mehr Hydroxylgruppen oder diesen entsprechende Hydrosulfylgruppen enthalten, z. B.:

KOH	KSH
Kaliumhydroxyd	Kaliumhydrosulfid

einsäurig

$Ba\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$Ba\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$	$(UrO^2)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Baryumhydroxyd	Baryumhydrosulfid	Uranhydroxyd

zweisäurig

Salze.

Treten Säuren und Basen mit einander in Wechselwirkung, so findet eine Sättigung der Affinitäten statt, — sie neutralisiren sich. Das Product einer derartigen Neutralisation wird als ein Salz bezeichnet. Da bei diesen Neutralisationen Wasserstoffatome in den betreffenden Säuren durch Metall ersetzt werden, so lassen sich die Salze auch auffassen als Säuren, in denen der vertretbare Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall ersetzt ist.

Sind bei dem Zusammenbringen einer Säure und einer Base alle vertretbaren Wasserstoffatome der ersteren durch Metall ersetzt worden, so bezeichnet man das entstandene Salz als ein neutrales, ist dagegen nur ein Theil jener Wasserstoffatome ersetzt, so betrachtet man eine derartige Verbindung als ein saures Salz, z. B.:

H^2SO^4	$KHSO^4$	K^2SO^4
Schwefelsäure	Saures Kaliumsulfat	Neutrales Kaliumsulfat

Da eine einbasische Säure nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthält, so kann sich davon auch nur eine Art von Salzen, nämlich neutrale, ableiten. Wird eine derartige Säure mit einer zur Neutralisation derselben unzureichenden Menge von Basis in Berührung gebracht, so geht die Umsetzung zu Salz nur so weit vor sich, bis das Metall der Base die äquivalente Wasserstoffmenge in dem Molecül der Säure ersetzt hat, der überschüssige Rest an Säure bleibt dann unverändert. Die umgekehrte Erscheinung tritt ein bei einem Ueberschuss der Base.

Tritt eine einbasische Säure mit einer einsäurigen Base in chemische Wechselwirkung, so treten gleiche Molecüle von beiden in Reaction, ist dagegen die Base zwei-, drei- oder *n*-säurig, so müssen auch zwei, drei oder *n* Molecüle der einbasischen Säure auf je ein Molecül der Base zur Wirkung kommen, falls die Neutralisation eine vollständige sein soll, z. B.:

1 Mol. HNO^3 Salpetersäure	+	1 Mol. KOH Kaliumhydroxyd	=	1 Mol. KNO^3 Kaliumnitrat	+	1 Mol. H^2O Wasser
2 Mol. HNO^3 Salpetersäure	+	1 Mol. $Ba(OH)^2$ Baryumhydroxyd	=	1 Mol. $Ba(NO^3)^2$ Baryumnitrat	+	2 Mol. H^2O Wasser
6 Mol. HNO^3 Salpetersäure	+	1 Mol. $Fe^2(OH)^6$ Eisenhydroxyd	=	1 Mol. $Fe^2(NO^3)^6$ Ferrinitrat	+	6 Mol. H^2O Wasser

Anders als bei einbasischen Säuren verhält es sich bei zwei- und mehrbasischen Säuren, in welchen also zwei oder mehrere durch Metall vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, und welche daher auch beziehungsweise zwei oder mehrere Reihen von Salzen geben können; zweibasische Säuren bilden z. B. je zwei Reihen, dreibasische Säuren je drei Reihen von Salzen:

H^2SO^4	$KHSO^4$	K^2SO^4
Schwefelsäure (zweibasisch)	Saures oder primäres Kaliumsulfat (Monokaliumsulfat)	Neutrales oder secundäres Kaliumsulfat (Dikaliumsulfat)

H^3PO^4	KH^2PO^4	K^2HPO^4	K^3PO^4
Phosphorsäure (dreibasisch)	Einbasisch oder primäres Kaliumphosphat (Monokaliumphosphat)	Zweibasisch oder secundäres Kaliumphosphat (Dikaliumphosphat)	Dreibasisch oder tertiäres Kaliumphosphat (Trikaliumphosphat)

Die verschiedenen Salze mehrbasischer Säuren hat man auch als ein-, zwei-, dreibasische, oder als primäre, secundäre, tertiäre etc. unterschieden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der Säure durch Metall ersetzt worden sind.

Je nachdem sich die Salze von den Haloidsäuren, Oxysäuren oder Sulfosäuren durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Metall ableiten, unterscheidet man zwischen Haloidsalzen, Oxy- oder Sauerstoffsalzen und Sulfo- oder Schwefelsalzen; letztere beiden Salzarten werden auch als Amphidsalze bezeichnet.

Mit derselben Berechtigung, wie man die Salze von den Säuren ableitet, indem man sich deren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt denkt, kann man die Bildung der Salze auch auf die Basen zurückführen. Da letztere Verbindungen ebenso wie die Säuren Wasserstoffatome, und zwar ebenfalls in Gestalt von Hydroxyl- (OH) oder Hydrosulfylgruppen (SH) enthalten, so lassen sich auch hiervon Salze ableiten, indem man sich diese Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch sogenannte Säureradicale (d. h. durch elektronegative Atomgruppen, die in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff oder mit Wasserstoff und Schwefel Säuren bilden) ersetzt denkt.

So lässt sich z. B. das im Vorstehenden mehrfach erwähnte Kaliumnitrat: KNO^3, einerseits ansehen als Salpetersäure: HNO^3, in der das Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt ist, andererseits aber auch als Kaliumhydroxyd: KOH, in welchem der Wasserstoff durch NO^2, das Radical der Salpetersäure, vertreten ist. Wirken Salpetersäure und Kaliumhydroxyd auf einander ein, so wissen wir zwar, dass nach der Gleichung:

$$KHO + HNO^3 = KNO^3 + H^2O$$

Kaliumnitrat und Wasser entsteht, wir können aber ebensowenig ermitteln, ob die drei Sauerstoffatome des KNO^3 nur aus der Salpetersäure oder theilweise auch aus dem KOH stammen, als wir zu entscheiden vermögen, ob das zur Bildung des Wassermolecüls erforderliche Sauerstoffatom ursprünglich in dem KOH oder in der HNO^3 enthalten war. Jedenfalls geht aus der Formel KNO^3 hervor, dass der hierdurch bezeichnete Körper weder unverändertes Kaliumhydroxyd, noch unveränderte Salpetersäure, sondern nur Reste von beiden enthält, dass wir also diese Verbindung auch nicht als salpetersaures Kaliumoxyd, wie solches nach alter Nomenclatur üblich war, bezeichnen und als K^2O, N^2O^5 schreiben dürfen.

Aehnlich wie sich von den Säuren, je nachdem der Wasserstoff derselben ganz oder nur theilweise durch Metall ersetzt wird, neutrale und saure Salze ableiten, entstehen durch vollständigen oder theilweisen Ersatz der in den Basen vertretbaren Wasserstoffatome durch Säureradicale neutrale und basische Salze, z. B.:

$Pb\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$Pb\begin{cases}ONO^2\\OH\end{cases}$	$Pb\begin{cases}ONO^2\\ONO^2\end{cases}$
Bleihydroxyd	Basisch-Bleinitrat	Neutrales Bleinitrat

Derartige basische Salze können analog den sauren sich natürlich nur von mehrsäurigen Basen ableiten, da eine einsäurige Base ebenso wie eine einbasische Säure nur eine Art von Salzen, lediglich neutrale, liefern kann.

Als eine weitere eigenthümliche Art von Salzen sind die sogenannten Doppelsalze zu betrachten. Diese Verbindungen entstehen dadurch, dass in einem Molecül einer mehrbasischen oder in zwei oder mehreren

Molecülen einer ein- oder mehrbasischen Säure die vertretbaren Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden, z. B.:

H^2SO^4	$KNaSO^4$
1 Mol. Schwefelsäure	Kalium-Natriumsulfat
H^3PO^4	$HNa(NH^4)PO^4$
1 Mol. Phosphorsäure	Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz)
6 HCl	$\left\{\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right\rangle Pt$ Cl—K Cl—K
6 Mol. Salzsäure	Kalium-Platinchlorid
$4H^2SO^4$	SO^4—K SO^4=Al SO^4=Al SO^4—K
4 Mol. Schwefelsäure	Aluminium-Kaliumsulfat (Alaun)

Aehnlich wie sich eine Base mit einer Säure unter Wasseraustritt zu einem Salze verbinden kann, können sich auch zwei Molecüle einer Säure unter Austritt von Wasser zu einer neuen, wasserstofffreien Verbindung vereinigen. Derartige Körper werden als Säureanhydride oder fälschlich wohl auch als wasserfreie Säuren bezeichnet, obschon sie in Ermangelung von Wasserstoffatomen, die durch Metall ersetzbar sind, durchaus nicht den Charakter einer Säure tragen, z. B.:

$2HNO^3$	=	N^2O^5	+	H^2O
2 Mol. Salpetersäure		Salpetersäureanhydrid		Wasser
$2H^3PO^4$	=	P^2O^5	+	$3H^2O$
2 Mol. Phosphorsäure		Phosphorsäureanhydrid		Wasser

Bei zweibasischen Säuren kann sich die Anhydridbildung auch in der Weise vollziehen, dass aus einem Molecüle derselben ein Molecül Wasser zum Austritte gelangt, z. B.:

H^2SO^4	=	SO^3	+	H^2O
1 Mol. Schwefelsäure		Schwefelsäureanhydrid		Wasser

Erfolgt dieser Austritt von Wasser aus einem oder mehreren Molecülen mehrbasischer Säuren nur theilweise, so dass in der neu entstehenden Verbindung noch ein oder mehrere der ursprünglich vorhandenen Wasserstoffatome enthalten sind, so bezeichnet man die hierbei gebildeten, noch den Charakter von Säuren tragenden Körper als anhydrische Säuren, z. B.:

$2H^2SO^4$	=	$H^2S^2O^7$	+	H^2O
2 Mol. Schwefelsäure		1 Mol. Pyroschwefelsäure		1 Mol. Wasser
$2H^3PO^4$	=	$H^4P^2O^7$	+	H^2O
2 Mol. Phosphorsäure		1 Mol. Pyrophosphorsäure		1 Mol. Wasser
H^3PO^4	=	HPO^3	+	H^2O
1 Mol. Phosphorsäure		1 Mol. Metaphosphorsäure		1 Mol. Wasser

Aehnlich wie sich die Säureanhydride durch Austritt sämmtlicher Wasserstoffatome in Gestalt von Wasser aus den Säuren bilden, entstehen auch aus den Basen durch Wasseraustritt wasserfreie Verbindungen, welche man als Oxyde bezeichnet, z. B.:

$2KOH$	=	K^2O	+	H^2O
2 Mol. Kaliumhydroxyd		1 Mol. Kaliumoxyd		Wasser
$Cu(OH)^2$	=	CuO	+	H^2O
1 Mol. Kupferhydroxyd		1 Mol. Kupferoxyd		Wasser
$Fe^2(OH)^6$	=	Fe^2O^3	+	$3H^2O$
1 Mol. Eisenhydroxyd		1 Mol. Eisenoxyd		Wasser

Besitzt ein Element die Fähigkeit, mehrere derartige Verbindungen mit Sauerstoff einzugehen, so bezeichnet man die einzelnen Verbindungen nach der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Superoxyde etc.

Tritt aus den Basen nur ein Theil des als Hydroxyd: OH, in denselben vorhandenen Wasserstoffs in Gestalt von Wasser aus, so werden anhydrische Basen oder Anhydrobasen gebildet, z. B.:

$Bi(OH)^3$	=	H^2O	+	$BiO(OH)$
Wismuthhydroxyd				Wismuthanhydroxyd
$Fe^2(OH)^6$	=	$2H^2O$	+	$Fe^2O^2(OH)^2$
Eisenhydroxyd				Goethit

II.

SPECIELLER THEIL.

Wasserstoff, H.

Atomgewicht: 1, Moleculargewicht: 2. Einwerthig.

Geschichtliches. Im 16. Jahrhundert bereits beobachtete Paracelsus, dass gewisse Metalle beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren ein Gas entwickeln, welches jedoch erst im Anfange des 17. Jahrhunderts, von Turquet de Mayerne, als brennbar erkannt wurde. Als eigenthümliche Gasart wurde der Wasserstoff im Jahre 1766 von Cavendish charakterisirt, um später 1783 von Lavoisier, in Rücksicht auf sein Verbrennungsproduct, das Wasser, als Hydrogenium — Wassererzeuger — bezeichnet zu werden.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich der Wasserstoff in grosser Menge auf der Sonne und auf anderen Fixsternen, in kleiner Menge in den Gasausströmungen der Fumarolen und Schlammvulcane, in den vulcanischen Gasen überhaupt, in dem Steinsalz von Stassfurt und von Wieliczka, in gewissen Meteorsteinen, sowie in den Producten der Zersetzung organischer Körper (in den Darmgasen, dem Leuchtgase, dem Gase der Steinölquellen etc.). Gebunden findet er sich hauptsächlich als Wasser, sowie als Bestandtheil aller natürlich vorkommenden organischen Körper.

Darstellung.

1) Durch elektrolytische Zerlegung des Wassers, wodurch dasselbe in 2 Vol. Wasserstoff, welche sich am negativen Pole abscheiden, und 1 Vol. Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole entwickelt, gespalten wird:

$$\underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

2) Durch Eintragen von Kalium oder Natrium in Wasser:

K	+	H^2O	=	KOH	+	H
Kalium		Wasser		Kaliumhydroxyd		Wasserstoff
Na	+	H^2O	=	$NaOH$	+	H
Natrium		Wasser		Natriumhydroxyd		Wasserstoff

3) Durch Erwärmen von fein vertheiltem Zink, Eisen oder Zinn mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd:

Zn	+	$2KOH$	=	$Zn(OK)^2$	+	H^2
Zink		Kaliumhydroxyd		Zinkoxyd-Kalium		Wasserstoff

4) Durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen:

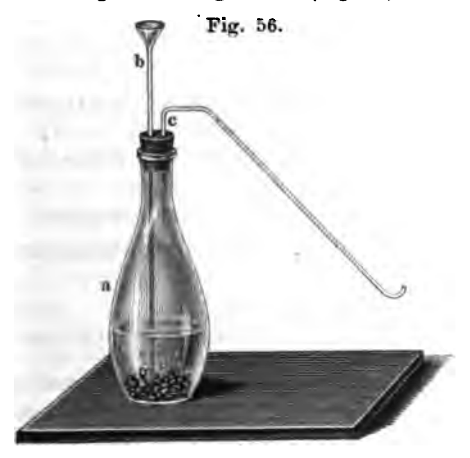
$3Fe$	+	$4H^2O$	=	Fe^3O^4	+	H^8
Eisen		Wasser		Eisenoxyduloxyd		Wasserstoff

5) Durch Uebergiessen von Metallen mit verdünnten Säuren. Am geeignetsten benutzt man hierzu das Zink und die verdünnte Schwefelsäure:

Zn	+	H^2SO^4	=	$ZnSO^4$	+	H^2
Zink		Schwefelsäure		Zinksulfat		Wasserstoff

Ersteres wird zu diesem Zwecke im zerkleinerten Zustande (*Zincum granulatum*) in die Entwickelungsflasche *a* gebracht (Fig. 56), mit einer genügenden

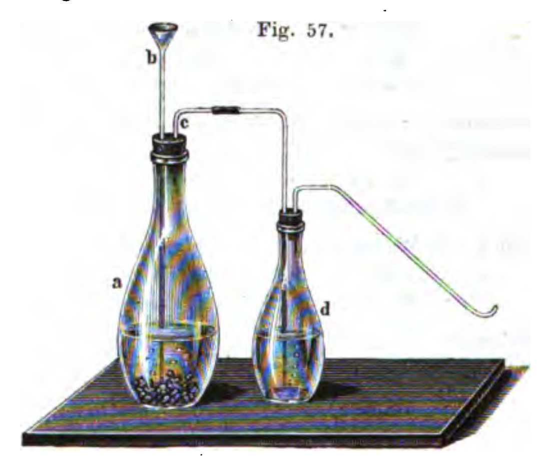
Fig. 56.



Menge Wasser — um das entstehende Zinksulfat zu lösen — übergossen und sodann concentrirte Schwefelsäure durch das Trichterrohr *b* in kleinen Quantitäten hinzugegeben. Das Gas entweicht durch das Rohr *c*, während das Zinksulfat in dem Entwickelungsgefässe zurückbleibt. Das sich entwickelnde Gas kann mittelst Hindurchleitens durch die etwas Wasser enthaltende Waschflasche *d* noch gereinigt werden (Fig. 57, a. f. S.). Von beigemengtem Arsen-, Phosphor-, Kohlen- oder Schwefelwasserstoff lässt sich das Wasserstoffgas mittelst Hindurchleitens durch mehrere, eine Auflösung von Kaliumpermanganat enthaltende Waschflaschen, von beigemischtem Wasser mittelst Hindurchleitens durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche oder durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr leicht befreien. Um die Wasserstoffentwickelung, namentlich aus reinem Zink, welches in Stangen gegossen ist, gleich-

mässig zu machen, fügt man zu dem Entwickelungsgemische einige Tropfen Platinchloridlösung zu.

Fig. 57.



6) Ganz reines Wasserstoffgas resultirt beim Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Kalihydrat (s. II, org. Theil).

Technische Darstellungsmethoden.

1) Durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen (Cokes):

C	+	$2H^2O$	=	CO^2	+	H^4
Kohle		Wasser		Kohlensäureanhydrid		Wasserstoff

2) Durch Erhitzen von Kohle (Anthracit) mit Kalkhydrat in Retorten zur Rothgluth:

C	+	$2Ca(OH)^2$	=	$CaCO^3$	+	CaO	+	H^4
Kohle		Calciumhydroxyd		Calciumcarbonat		Calciumoxyd		Wasserstoff

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses, sehr leicht diffundirbares, in Wasser nahezu unlösliches Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme zu Wasser verbrennt, und zwar unter Erzeugung einer Wärmemenge, welche die grösste ist, die überhaupt bei der Verbrennung irgend eines Körpers in Luft oder Sauerstoff erzeugt wird (circa 2000° C.). Durch starken Druck (600 Atmosphären) und sehr starke Temperaturerniedrigung (— 140°) ist es gelungen, den Wasserstoff in eine stahlblaue, undurchsichtige Flüssigkeit zu verwandeln [1].

---

[1]) Als Cailletet in Paris am 31. December 1877 Wasserstoffgas stark comprimirte und es dann rasch sich wieder ausdehnen liess, zeigte sich ein feiner Nebel von flüssigem Wasserstoff; am 9. Januar 1878 gelang es alsdann Pictet in Genf bei — 140° durch einen Druck von 600 Atmosphären den Wasserstoff in einer eisernen Flasche zu verflüssigen. Beim Oeffnen des Hahnes wurde ein stahlblauer, undurchsichtiger Strahl von flüssigem Wasserstoff herausgetrieben, und zwar mit solchen Unter-

Mit Luft oder Sauerstoff gemengt (Knallgas), verbrennt derselbe beim Anzünden mit heftigem Knall [1]) (Knallgasgebläse S. 116). Er selbst kann jedoch weder die Verbrennung, noch das Leben von Organismen unterhalten.

Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper; er besitzt das specifische Gewicht 0,0693 (Luft = 1) oder 1 (H = 1). 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,089578 g.

Im Entstehungsmomente (im *Statu nascendi*), sowie bei erhöhter Temperatur besitzt der Wasserstoff eine grosse Affinität zum Sauerstoff und wirkt er, indem er sich mit letzterem zu Wasser verbindet, daher reducirend. Eine ähnliche Zerlegung erleiden bisweilen auch Chlor- und Schwefelverbindungen, indem durch Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor oder Schwefel, Chlor-, bezüglich Schwefelwasserstoff gebildet wird.

Platin und namentlich Palladium (s. dort) absorbiren bei höherer Temperatur oder als negative Elektrode bei der Elektrolyse des Wassers beträchtliche Mengen von Wasserstoff. Das Palladium dehnt sich durch diese Aufnahme von Wasserstoff aus und wird leichter, ohne jedoch sein metallisches Aussehen zu verlieren und seine Zähigkeit und seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität merklich zu verändern. Die entstandene Verbindung (Pd^2H) verhält sich daher ähnlich wie die Legirung zweier Metalle. Graham schloss aus den Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs, dass der Wasserstoff nur der Dampf eines höchst flüchtigen, als Hydrogenium zu bezeichnenden Metalles von 0,62 bis 0,63 specif. Gew. sei, welches bei der Condensation eine metallische, dem Quecksilber ähnliche Flüssigkeit bilden würde, eine Annahme, die durch die Versuche von Cailletet und Pictet Bestätigung gefunden hat.

Auch Kalium und Natrium verbinden sich bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoff zu Kalium- und Natriumwasserstoff: K^2H, und Na^2H.

Erkennung. Der Wasserstoff kennzeichnet sich durch sein specifisches Gewicht, seine Brennbarkeit beim Entzünden, das Auftreten von Wasser als Verbrennungsproduct und die Bildung von Knallgas beim Vermischen mit Sauerstoff oder Luft.

Anwendung. Der Wasserstoff findet Verwendung als Reductionsmittel; als Material zur Füllung von Luftballons; mit Sauerstoff gemengt als Knallgas zur Speisung des Knallgasgebläses (s. S. 116), sowie zur Beleuchtung, indem man das Wasserstoffgas mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen sättigt — Wassergas, *Gas mixte* — oder es auf Körbe von

brechungen, dass man auf die Existenz eines festen Wasserstoffes in der Ausströmungsröhre schliessen konnte. Die zu dieser Verdichtung erforderliche niedrige Temperatur lässt sich durch rasche Verdunstung von flüssigem Kohlensäureanhydrid (— 130°) oder von flüssigem Stickoxydul (— 140°) erzielen.

[1]) Es ist daher beim Anzünden des Wasserstoffs Sorge zu tragen, dass die atmosphärische Luft möglichst vollständig durch das schon einige Zeit sich entwickelnde Gas aus den Apparaten verdrängt ist.

Platindraht strömen lässt, die dadurch zur Weissgluth erhitzt werden — Platingas.

Sauerstoff, O.

Der Sauerstoff ist in zwei Modificationen bekannt, 1) als gewöhnlicher oder atmosphärischer Sauerstoff, 2) als activer Sauerstoff oder Ozon.

I. Gewöhnlicher Sauerstoff.

Atomgewicht: 16, Moleculargewicht: 32. Zweiwerthig.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde fast gleichzeitig von Priestley in England (1774) und von Scheele in Schweden (1775) entdeckt; Lavoisier, welcher die Beziehungen des atmosphärischen Sauerstoffs zu dem Verbrennungs- und Athmungsprocesse einem genauen Studium unterwarf, bezeichnete denselben (1781) als Oxygenium — Säureerzeuger.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste und das in grösster Menge auf unserem Planeten vorkommende Element, da es nahezu $^1/_3$ des gesammten Erdengewichtes ausmacht. Im freien Zustande findet er sich in der Atmosphäre, welche ungefähr 23 Proc. dem Gewicht und 21 Proc. dem Volum nach davon enthält; gebunden im Wasser (11,11 Proc. Wasserstoff, 88,89 Proc. Sauerstoff), in den Mineralien und Gesteinen, sowie in den Thier- und Pflanzenstoffen.

Darstellung:

1) Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff vollständig zerlegt wird (Priestley):

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

2) Durch Erhitzen von Salpeter — Kaliumnitrat — (Scheele):

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO^3} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{KNO^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

3) Durch Elektrolyse des Wassers, wobei der Sauerstoff sich am positiven Pole abscheidet:

$$\underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

4) Durch Glühen von Braunstein — Mangansuperoxyd:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{3\,MnO^2} = \underset{\text{Manganoxydoxydul}}{Mn^3O^4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2}$$

5) Durch Erhitzen von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure:

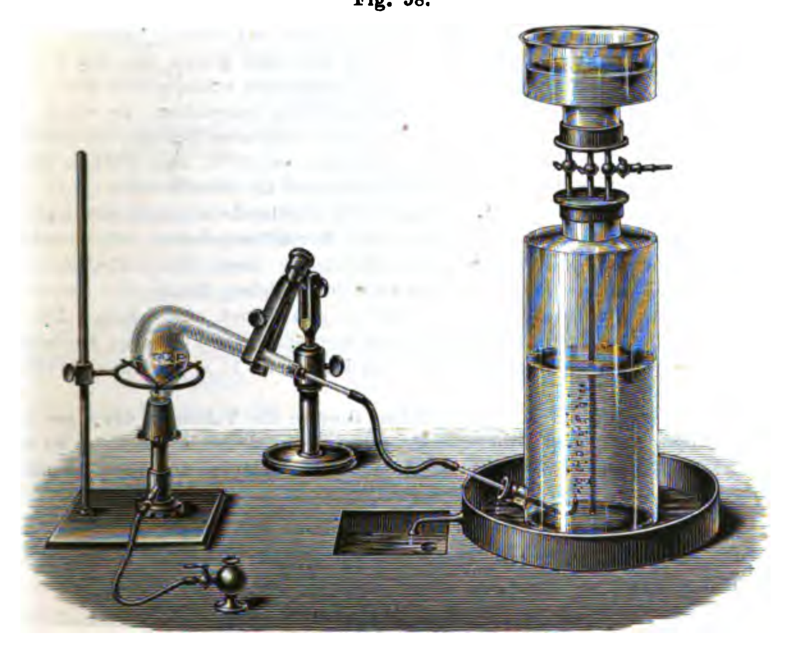
$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

6) **Durch Erhitzen von Kaliumdichromat mit concentrirter Schwefelsäure:**

$K^2Cr^2O^7$	$+$	$5H^2SO^4 =$	$Cr^2(SO^4)^3$	$+$	$2KHSO^4$	$+$	$4H^2O$	$+$	O^3
Kalium-dichromat		Schwefel-säure	Chromi-sulfat		Saures Kaliumsulfat		Wasser		Sauer-stoff

7) **Die bequemste Methode der Sauerstoffdarstellung ist die, welche auf der Zersetzung des Kaliumchlorats beruht. Zu diesem Behufe bringt man das Kaliumchlorat in eine schwer schmelzbare Glasretorte und erhitzt es auf directer Flamme vorsichtig so lange, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht. Der durch das Gasentbindungsrohr, welches mittelst eines Korkes in die Retorte eingepasst ist (Fig. 58), entweichende Sauerstoff wird**

Fig. 58.



über Wasser in einem geeigneten Gefässe aufgefangen. Das Kaliumchlorat schmilzt bei 334⁰ zu einer klaren Flüssigkeit, um sich bei 352⁰ dann in Sauerstoff, Chlorkalium und Kaliumperchlorat zu zersetzen. Steigert man die Temperatur noch höher, so wird schliesslich auch letzteres Salz in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt, mithin sämmtlicher Sauerstoff des Kaliumchlorats gewonnen und nur Chlorkalium als Rückstand erhalten:

1)	$2KClO^3$	$=$	KCl	$+$	$KClO^4$	$+$	O^2
	Kaliumchlorat		Chlorkalium		Kaliumperchlorat		Sauerstoff
2)	$KClO^4$	$=$	KCl	$+$	O^4		
	Kaliumperchlorat		Chlorkalium		Sauerstoff		

Um die Sauerstoffentwickelung aus dem Kaliumchlorate gleichmässiger zu machen und gleichzeitig das Schmelzen dieses Salzes zu vermeiden, mischt man dasselbe mit dem gleichen Gewichte gepulverten Braunsteins; das Kalium-

chlorat giebt dann bei wesentlich niederer Temperatur allen Sauerstoff ab (schon bei 200 bis 205° C.).

Bei häufiger Darstellung von Sauerstoff empfehlen sich Retorten aus starkem Kupferblech (Fig. 59). Zur Gewinnung von reinem Sauerstoff ist es rathsam, das Sauerstoffgas zunächst durch eine Waschflasche mit Natronlauge zu leiten, da dasselbe bei gleichzeitiger Anwendung von Kaliumchlorat und Braunstein fast immer etwas Kohlensäureanhydrid und eine kleine Menge Chlor enthält (von Zersetzung kleiner Mengen beigemengter organischer Substanz herrührend). 100 g Kaliumchlorat liefern *in praxi* 27 bis 28 l reinen Sauerstoffgases.

Fig. 59.



Wollte man genau die zur Füllung eines Gasometers erforderliche Menge von Kaliumchlorat berechnen, so würde solches nach folgendem Schema auszuführen sein. Es sei z. B. ein Gasometer von 10 l Inhalt bei 15° C. und 750 mm Druck (Barometerstand) zu füllen, wie viel Kaliumchlorat ist erforderlich?

Da das specifische und das daraus sich ergebende absolute Gewicht der Gase stets auf Normaldruck (760 mm) und Normaltemperatur (0°) berechnet wird und meistens auch nur unter Voraussetzung dieser Normalbedingungen bekannt ist, so hat man zunächst zu ermitteln, welchen Raum 10 l Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck, bei 15° und 750 mm Druck einnehmen. Da die Gase sich für jeden Grad Cels. über 0° um 0,003665 ihres Volumens ausdehnen (s. S. 72), so nehmen 10 l von 0° bei 15° den Raum von $10 \times (1 + 15 \times 0{,}003665) = 10{,}54975$ ein.

Da weiter nach dem Mariotte'schen Gesetze die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke sind, unter dem sie sich befinden, so entsprechen 10,54975 l bei 760 mm Druck 10,69041 l bei 750 mm Druck, indem sich verhält:

$$750 : 760 = 10{,}54975 : x; \quad x = 10{,}69041.$$

Dieselbe Zahl ergiebt sich, wenn man die betreffenden Werthe in die allgemeine Formel:

$$\frac{V \times 760 \times (1 + t \times 0{,}003665)}{B}$$

einsetzt, in welcher V das betreffende Volumen, t die Temperatur und B den Barometerstand in Millimetern bedeutet. In diesem Beispiele also:

$$\frac{10 \times 760 \times (1 + 15 \times 0{,}003665)}{750}.$$

10 l Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck entsprechen also 10,69041 l von 15° C. und 750 mm Druck.

Es wiegen aber 10 l Sauerstoff bei 0° und 760 mm B. 14,3028 g; dies muss also auch das Gewicht von 10,69041 l sein bei 15° C. und 750 mm B. 10 l von 15° C. und 750 mm B. werden also wiegen 13,379 g, da sich verhält:

$$10{,}69041 : 14{,}3028 = 10 : x; \quad x = 13{,}379.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{122,5}{KClO^3} = KCl + \underset{48}{O^3}$$

liefern 122,5 g Kaliumchlorat 48 g Sauerstoff, es werden also für 13,379 g Sauerstoff, entsprechend jenen 10 l von 15° C. und 750 mm B., 34,14 g Kaliumchlorat erforderlich sein:

$$48 : 122{,}5 = 13{,}379 : x; \quad x = 34{,}14.$$

Technische Darstellungsmethoden.

1) System Deville und Debray. Fliesst concentrirte Schwefelsäure in einem dünnen Strahle auf Ziegelsteine, welche in einer Retorte zum Glühen erhitzt sind, so spaltet sich dieselbe in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff:

H^2SO^4	=	SO^2	+	H^2O	+	O
Schwefelsäure		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Sauerstoff

Das Schwefligsäureanhydrid wird mittelst Hindurchleitens der entwickelten Gase durch Wasser entfernt.

2) System Mallet. Werden Chamottesteine oder Sand mit einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid getränkt, getrocknet und geglüht, so entweicht Chlor, und Kupferchlorür bleibt in feiner Vertheilung zurück:

$2\,CuCl^2$	=	Cu^2Cl^2	+	Cl^2
Kupferchlorid		Kupferchlorür		Chlor

Leitet man sodann bei 100 bis 200° einen Luftstrom darüber, so nimmt das Kupferchlorür Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kupferoxychlorür:

Cu^2Cl^2	+	O	=	Cu^2OCl^2
Kupferchlorür		Sauerstoff		Kupferoxychlorür

Wird letzteres nach Vollendung der Reaction auf circa 400° erhitzt, so verliert es den Sauerstoff wieder und verwandelt sich in Kupferchlorür zurück, mit dem dann beliebig oft der nämliche Process wiederholt werden kann:

Cu^2OCl^2	=	Cu^2Cl^2	+	O
Kupferoxychlorür		Kupferchlorür		Sauerstoff

3) System Tessié du Motay. Dieses am meisten angewandte Verfahren liefert das Cubikmeter Sauerstoff zu einem Preise von 15 bis 30 Pfennig. Braunstein wird zu diesem Behufe mit Natriumhydroxyd in einer eisernen Retorte in einem Luftstrome auf 450 bis 500° erhitzt, und hierdurch Natriummanganat und Wasser gebildet:

MnO^2	+	$2\,NaHO$	+	O	=	Na^2MnO^4	+	H^2O
Braunstein (Mangansuperoxyd)		Natrium-hydroxyd		Sauerstoff		Natrium-manganat		Wasser

Ist diese Reaction vollendet, so wird durch Wasserdampf, welcher bei derselben Temperatur darüber geleitet wird, das gebildete Natriummanganat unter Entwickelung von Sauerstoff in Mangansuperoxyd und Natriumhydroxyd zurückverwandelt:

Na^2MnO^4	+	H^2O	=	MnO^2	+	$2\,NaHO$	+	O
Natriummanganat		Wasser		Mangan-superoxyd		Natrium-hydroxyd		Sauerstoff

Da hiermit die ursprünglichen Verhältnisse wieder hergestellt sind, so kann der Process von Neuem beginnen und abwechselnd durch einen dreifach durch-

bohrten Hahn Luft und überhitzter Wasserdampf eintreten, und auf die auf 450 bis 500° erhitzte Masse einwirken.

4) System Boussignault-Brin. Baryumsuperoxyd wird im luftverdünnten Raume schwach geglüht und das restirende Baryumoxyd durch Erhitzen im Luftstrome in Baryumsuperoxyd zurückverwandelt:

$$\underset{\text{Baryumsuperoxyd}}{BaO^2} = \underset{\text{Baryumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

$$\underset{\text{Baryumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Baryumsuperoxyd}}{BaO^2}$$

Ueber die Darstellung des Sauerstoffs aus Chlorkalk s. dort.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares Gas vom specifischen Gewichte 1,10563 (Luft = 1) und 16 (H = 1). Durch starken Druck (320 Atmosphären) und Temperaturerniedrigung (— 140° C.) lässt sich derselbe in eine durchsichtige Flüssigkeit verwandeln [1]. 1 l Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,43028 g. In Wasser ist derselbe nur wenig löslich, indem

1 l Wasser bei	0° 41 ccm	= 0,0586 g
1 „ „ „	+ 4° 37 „	= 0,0528 „
1 „ „ „	+ 10° 32 „	= 0,0457 „
1 „ „ „	+ 20° 28 „	= 0,0400 „

löst.

Der Sauerstoff besitzt das Bestreben, sich mit anderen Körpern zu vereinigen, und zwar geschieht dies theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, theilweise jedoch erst unter Mitwirkung von Wärme. Alle Elemente, mit Ausnahme des Fluors, liefern Verbindungen mit Sauerstoff. Den Vorgang der Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff bezeichnet man als Oxydation, das dabei entstehende Product als Oxyd.

Verbindet sich ein Element mit dem Sauerstoff in mehreren Mengenverhältnissen, so unterscheidet man die einzelnen Oxyde — Oxydationsstufen — nach der Menge des Sauerstoffs als Monoxyde, Dioxyde, Trioxyde etc., je nachdem sich das Element mit einem, zwei oder drei Atomen Sauerstoff verbunden hat, z. B.:

N^2O, Stickstoffmonoxyd,
N^2O^2, Stickstoffdioxyd,
N^2O^3, Stickstofftrioxyd etc.;

oder als Oxydule, Oxyde, Superoxyde etc., wobei man, wenn nur zwei derartige Verbindungen bekannt sind, die sauerstoffärmere als Oxydul, die sauerstoffreichere als Oxyd bezeichnet:

Cu^2O, Kupferoxydul,
CuO, Kupferoxyd.

---

[1]) Nach Wroblewski und Olszewski beginnt die Verflüssigung bereits bei — 135,8° und 22,5 Atmosphären Druck. Das specifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs beträgt bei — 130° 0,899; der Siedepunkt desselben liegt bei 760 mm Druck bei — 184° C.

Sind mehr als zwei Oxydationsstufen bekannt, so werden dieselben je nach ihrem Sauerstoffgehalte als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Sesquioxyde (auf 2 At. des Elementes 3 At. Sauerstoff), Oxydoxydule (auf 3 At. des Elementes 4 At. Sauerstoff), Superoxyde oder Peroxyde (geben leicht einen Theil ihres Sauerstoffs ab) und säurebildende Oxyde oder Säureanhydride bezeichnet, z. B.:

MnO, Manganoxydul,
Mn^2O^3, Manganoxyd (Sesquioxyd),
Mn^3O^4, Manganoxydoxydul,
MnO^2, Mangansuperoxyd,
MnO^3, Mangansäureanhydrid,
Mn^2O^7, Uebermangansäureanhydrid.

Nach ihrem chemischen Charakter zerfallen die Oxyde in basische Oxyde, säurebildende Oxyde und indifferente Oxyde. Als basische Oxyde fungiren besonders die Sauerstoffverbindungen der Metalle; sie besitzen die Fähigkeit, sich mit Wasser zu Hydroxyden zu verbinden, welche den Charakter einer Base tragen. Als säurebildende Oxyde bezeichnet man Sauerstoffverbindungen, welche sich mit Wasser zu Säuren verbinden; es sind dies die meisten Oxyde der Metalloide. Die indifferenten Oxyde vermögen sich mit Wasser weder zu Basen noch zu Säuren zu vereinigen, z. B.: Stickstoffoxydul, N^2O, Stickstoffoxyd, NO, Mangansuperoxyd, MnO^2, etc.

Basische Oxyde.	Hydroxyde.
MnO, Manganoxydul,	$Mn(OH)^2$, Manganhydroxydul,
Mn^2O^3, Manganoxyd.	$Mn^2(OH)^6$, Manganhydroxyd.
Säurebildende Oxyde.	**Säuren.**
MnO^3, Mangansäureanhydrid,	H^2MnO^4, Mangansäure,
Mn^2O^7, Uebermangansäureanhydrid.	$H^2Mn^2O^8$, Uebermangansäure.

Die Grenze zwischen basenbildenden und säurenbildenden Oxyden ist in manchen Fällen keine scharfe, da es Sauerstoffverbindungen giebt, die sich mit Wasser zu Hydroxyden vereinigen, welche gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und einer schwachen Säure tragen, z. B.: Antimonoxyd, Sb^2O^3, Wismuthoxyd, Bi^2O^3, Aluminiumoxyd, Al^2O^3, etc.

Wird einem sauerstoffhaltigen Körper der Sauerstoff ganz oder theilweise entzogen, so bezeichnet man einen derartigen Vorgang als Desoxydation oder Reduction.

Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff ist in vielen Fällen von Licht- und Wärmeentwickelung — Feuererscheinung — begleitet, und wird dieselbe dann als feurige Oxydation oder Verbrennung bezeichnet. Körper, welche diese Eigenschaft besitzen, heissen brennbare. Es ist also das, was wir im gewöhnlichen Leben als Verbrennung zu bezeichnen pflegen, nichts Anderes, als die Vereinigung des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper unter Licht- und Wärmeentwickelung. Bei einer derartigen Verbrennung muss somit

naturgemäss eine Zunahme an Gewicht stattfinden, indem das Verbrennungsproduct gleich sein muss der Summe der Gewichte des verbrannten Körpers und des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs.

Diese Theorie der Verbrennungserscheinungen, deren Begründung das Verdienst Lavoisier's (1782) ist, steht im directen Widerspruche mit der früheren von Becher (1635—1682) und Stahl (1660—1734) aufgestellten Phlogistontheorie, nach welcher jeder Körper aus unverbrennlicher Substanz und aus sogenanntem Phlogiston, einer hypothetischen Materie, bestehen sollte. Verbrannte der betreffende Körper, so entwich das Phlogiston und der unverbrennbare Antheil blieb als Asche zurück. Während also thatsächlich durch die Verbrennung eine Gewichtszunahme stattfindet, sollte nach der phlogistischen Theorie eine Verminderung an Gewicht durch das entweichende Phlogiston herbeigeführt werden.

Nur wenige Körper verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung (selbstentzündliche, z. B. Phosphorwasserstoff), die Mehrzahl derselben bedarf, um sich zu entzünden, einer Erwärmung bis zu einem gewissen Grade. Der Grad dieser Erhitzung — die Entzündungstemperatur — ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr ungleicher. So bedarf der Phosphor nur einer Erwärmung auf 50 bis 60°, um sich zu entzünden, der Schwefel dagegen einer solchen bis über 300° etc. Ist ein Körper einmal entzündet, so brennt er so lange fort, als die Sauerstoffzufuhr aus der Luft eine genügende ist — die Temperatur desselben nicht unter die der Entzündungstemperatur herabsinkt —, und er an sich Material zur Verbrennung liefert. Fällt einer dieser zu dem Weiterbrennen erforderlichen Factoren weg, so erlischt der brennende Körper. Die Temperatur, welche in Folge der Verbrennung entsteht, bezeichnet man als die Verbrennungstemperatur. Auch sie ist für die verschiedenen brennbaren Körper eine sehr verschiedene.

Mit bei weitem grösserer Lebhaftigkeit und unter Erzeugung der intensivsten Hitzegrade verbrennen die Körper in reinem Sauerstoffgase, eine Erscheinung, die einfach darin eine Erklärung findet, dass in der Atmosphäre sich Sauerstoff gemengt mit dem vierfachen Volumen eines indifferenten Gases, dem Stickstoff, findet, mithin die Einwirkung des die Verbrennung bedingenden Elementes eine ungleich schwächere und langsamere sein muss.

Die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung eines Körpers auftritt, mag dieselbe rasch oder langsam, in Luft oder in Sauerstoff erfolgen, ist stets eine constante. Die Menge derselben, die Verbrennungswärme, pflegt nach Wärmeeinheiten, Calorien (s. Seite 27), bemessen zu werden. Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs beträgt z. B. 8080, die des Wasserstoffs 34462 Wärmeeinheiten, da die Wärme, welche sich bei der Verbrennung von 1 kg des ersteren entwickelt, im Stande ist, 8080 kg Wasser von 0° auf + 1°C. zu erhitzen, und die

Wärme, welche bei der Verbrennung von 1 kg Wasserstoff frei wird, 34462 kg Wasser von 0° auf + 1° C. zu erwärmen vermag.

Im weiteren Sinne lassen sich die Verbrennungserscheinungen auch definiren als chemische Verbindungen zweier Körper überhaupt unter Licht- und Wärmeentwickelung. Denn nicht allein der Sauerstoff besitzt die Fähigkeit, derartige Erscheinungen — Verbrennung im engeren Sinne — hervorzurufen, sondern es vereinigen sich auch andere Elemente, z. B.: Chlor und Zinn oder Antimon, Eisen und Schwefel etc., in ganz analoger Weise unter Entwickelung von Licht und Wärme.

Auf die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs sind ferner eine Reihe von Processen zurückzuführen, die wir täglich an uns und um uns beobachten, wie z. B. der Process der Athmung des menschlichen und thierischen Organismus, der Fäulniss, der Verwesung etc. (siehe 2. organ. Theil).

Der Athmungs- oder Respirationsprocess des thierischen Organismus besteht im Wesentlichen in einer Aufnahme sauerstoffreicher und einer Abgabe sauerstoffarmer, aber dafür entsprechend kohlensäurereicherer Luft. Der so von dem Organismus zurückgehaltene Sauerstoff hat Verwendung zu einer Reihe von Oxydationsprocessen gefunden, welche in dem normalen Stoffwechsel und der dadurch erzeugten thierischen Wärme einen Ausdruck finden. Die Existenz des Thieres ist somit an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft (Lebensluft), da mit dem Fehlen desselben die chemischen Processe der Oxydation einen Stillstand erleiden, die Quelle aller inneren und äusseren Leistungen des Organismus versiegt.

Einzelne Körper nehmen, wenn sie fein vertheilt sind, den Sauerstoff mit einer solchen Begierde auf, dass sie sich bis zur Entzündungstemperatur erhitzen und sich so selbst entzünden. Derartige Körper bezeichnet man als Pyrophore. Zu diesen Stoffen zählen z. B. das fein vertheilte Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirte Eisen, mit Oel durchzogene Wolle oder Baumwolle, feuchtes Holz oder Steinkohle, feuchtes Heu etc.

Erkennung. Zur Erkennung des Sauerstoffs dient seine Eigenschaft, die Verbrennung anderer Körper zu unterhalten und zu beschleunigen; ein glimmendes Holzspänchen entzündet sich und brennt mit stark leuchtender Flamme. In Gasgemischen kennzeichnet sich der Sauerstoff dadurch, dass er von alkalischer Pyrogallussäurelösung (1 : 5) absorbirt und diese Lösung hierbei rothbraun bis braunschwarz gefärbt wird. Geringe Mengen von Sauerstoff lassen sich in Gasgemischen oder in Wasser auch sehr scharf durch reducirte Indigcarminlösung [1]) nach-

[1]) Eine wässerige, durch Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung alkalisch gemachte Traubenzuckerlösung (1 : 10), welche durch Indigcarminlösung blau gefärbt ist, wird in einem enghalsigen Kolben so lange auf 60 bis 70° C. erwärmt, bis die Blaufärbung vollständig verschwunden ist.

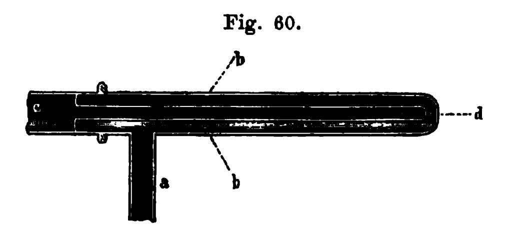
weisen. Bringt man eine derartige, vollständig entfärbte Lösung in ein sauerstoffhaltiges Gas oder Wasser, welches über Quecksilber abgesperrt ist, so färbt sie sich sofort blau.

Ueber die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft und im Wasser s. dort. Im gebundenen Zustande, z. B. in den meisten Metalloxyden, lässt sich der Sauerstoff dadurch nachweisen und bestimmen, dass man über eine gewogene Menge des betreffenden Körpers im glühenden Zustande trockenes Wasserstoffgas leitet und das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumapparate auffängt und zur Wägung bringt.

Anwendung. Die medicinische Anwendung des Sauerstoffs beschränkt sich auf ein directes Einathmen des reinen Gases, und auf den Gebrauch einer unter Anwendung von Druck bereiteten Lösung desselben in Wasser — Sauerstoffwasser, *Aqua oxygenata*. Bei weitem ausgedehnter ist dagegen die technische Verwendung des Sauerstoffs zur Erzielung intensiver Heiz- und Lichteffecte vermöge des sogenannten Knallgasgebläses.

Zur Erzeugung der Knallgasflamme unter Vermeidung von Explosionen ist es erforderlich, dass die Bestandtheile des Knallgases (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) sich erst unmittelbar vor der gemeinsamen Ausströmungsöffnung mischen. Dies wird bewerkstelligt, indem man die Gase aus getrennten Gasometern in den Daniell'schen Hahn (Fig. 60 zeigt den Durchschnitt) einströmen lässt. Durch das Ansatzrohr *a* tritt der Wasserstoff in das weitere Rohr *b* ein und kann an der Spitze entzündet werden; lässt man nun von *c* her durch das in der Mitte von *b* befindliche engere Rohr *d* den Sauerstoff in die Wasserstoffflamme einströmen, so verkleinert sich dieselbe sofort, und zwar unter so bedeutender Erhöhung der Verbrennungstemperatur, dass sogar Platin mit Leichtigkeit darin geschmolzen wird.

Fig. 60.



Lässt man die Knallgasflamme auf ein zugespitztes Stück Kreide wirken, so wird dasselbe zur Weissgluth erhitzt und verbreitet ein dem Auge unerträgliches, blendend weisses Licht, welches als Drummond'sches Kalklicht zu Beleuchtungszwecken Verwendung findet. An Stelle der Kreidestifte wendet man auch Stifte von reinem Aetzkalk (aus Marmor dargestellt), oder von Magnesia oder Zirkonerde an.

II. Activer Sauerstoff, Ozon.

Atomgewicht: 24, Moleculargewicht: 48.

Geschichtliches. Das Ozon wurde zuerst von Schönbein (1840) als die Ursache des eigenthümlichen Geruches erkannt, welcher bei dem Durchschlagen der elektrischen Funken durch Luft oder Sauerstoff auf-

tritt; seine Eigenschaften wurden von Schönbein, de la Rive, Marignac, Williamson, Soret, Engler und Nasse, und Anderen näher untersucht.

Vorkommen. In kleinen, aber schwankenden Quantitäten findet sich das Ozon in der Luft, namentlich nach Gewittern.

Darstellung. Im reinen Zustande ist das Ozon bisher nicht dargestellt, sondern stets nur gemischt mit grösseren oder geringeren Mengen von gewöhnlichem Sauerstoff. Dasselbe bildet sich:

1) Bei dem Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft oder Sauerstoff, namentlich wenn reiner Sauerstoff in geeigneten Apparaten (Siemens' oder v. Babo's Ozonisationsröhren) längere Zeit der Einwirkung stark gespannter Elektricität ohne Funkenbildung, der sogenannten dunklen elektrischen Entladung, ausgesetzt wird.

2) Bei der Aufbewahrung von Phosphor in feuchter Luft (neben Wasserstoffsuperoxyd).

3) Durch Schütteln von Luft oder Sauerstoff mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Oelen. Letztere haben, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, die Eigenschaft, sich mit Sauerstoff zu beladen und denselben zu ozonisiren, ohne sich damit chemisch zu verbinden. Kommen sie mit anderen leicht oxydirbaren Stoffen in Berührung, so geben sie das Ozon an dieselben ab, und rufen dadurch die für das letztere charakteristischen Erscheinungen hervor. Solche übertragende Körper nennt man Ozonträger. Aehnlich wie die ätherischen Oele wirken fein vertheilte edle Metalle, z. B. das Gold, das Platin; die stark oxydirende Wirkung derselben ist auf den durch sie verdichteten und dadurch ozonisirten Sauerstoff zurückzuführen (Döbereiner's Feuerzeug).

4) Ueberall da, wo Sauerstoff bei niederer Temperatur gebildet wird, so z. B. bei dem Uebergiessen von Kaliumdichromat oder von Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure, bei der Zerlegung von Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure, bei der Elektrolyse des Wassers etc.

5) Bei dem Verbrennen des Wasserstoffs, sowie bei den meisten Verbrennungen in Luft oder Sauerstoff.

6) Bei der Einwirkung von Wasserstoff im *Statu nascendi* (Palladiumwasserstoff) auf Sauerstoff (neben Wasserstoffsuperoxyd).

7) Bei der Verdunstung des Wassers aus Salzlösungen; daher das Vorkommen von Ozon in der Seeluft, in der Nähe der Gradirwerke etc.

Eigenschaften. Das Ozon ist ein farbloses, in dicker Schicht blau gefärbtes [1]) Gas von eigenthümlichem, phosphorartigem Geruche, welches im ganz verdünnten Zustande erfrischend, im weniger verdünnten, namentlich bei längerem Einathmen, stark reizend auf die Respirationsorgane wirkt. Von dem gewöhnlichen Sauerstoffe unterscheidet sich das Ozon ferner durch seine energische Oxydationswirkung, vermöge deren es schon

---

[1]) Hautefeuille und Chappuis beobachteten (1880), dass wenn man den bei -23^{0} C. ozonisirten Sauerstoff mit viel Kohlensäureanhydrid mischt und alsdann das Gas verdichtet, eine blaue Flüssigkeit resultirt, auf der sich ein blau gefärbtes Gas befindet. Befreit man diese Flüssigkeit etwas von dem darauf lastenden Drucke und comprimirt sie hierauf sofort wieder, so zeigt sich abermals eine tief blaue Flüssigkeit; das flüssige Ozon dürfte somit ein tief blau gefärbtes Liquidum sein.

bei gewöhnlicher Temperatur auf alle mit Sauerstoff verbindbaren Körper einwirkt und dieselben in die höchsten Oxydationsstufen überführt. So wird z. B. Phosphor zu Phosphorpentoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure, Schwefelblei zu Bleisulfat, Manganoxydul zu Mangansuperoxyd, Ammoniak zu Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat und Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Metalle, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert werden, wie Blei, Silber, Quecksilber, überziehen sich in einer feuchten Ozonatmosphäre mit einer Oxydschicht. Manganoxydulsalze werden in Mangansuperoxyd verwandelt; Mangansulfatpapier wird daher gebräunt. Pflanzenfarben — Lackmus, Indigo — werden gebleicht; Miasmen und Fäulnisskeime zerstört; alkoholische Guajakharzlösung durch Oxydation gebläut, sowie Jodkaliumlösung in Kaliumhydroxyd und freies Jod zerlegt:

$$\underset{\text{Ozon}}{O^3} + \underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Jod}}{J^2}$$

Rothes Lackmuspapier, mit Jodkaliumlösung befeuchtet, wird daher durch Ozon in Folge der Bildung von Kaliumhydroxyd gebläut; zum Unterschiede von Chlor, Eisenchlorid und salpetriger Säure, welche Jodkaliumstärkekleister ebenfalls bläuen, jedoch diese Wirkung auf rothes, in der angegebenen Weise befeuchtetes Lackmuspapier nicht ausüben. Dieses Verhalten gegen Jodkaliumstärkekleister dient zum qualitativen Nachweis des Ozons in der Atmosphäre; zu diesem Zwecke setzt man der Jodkaliumlösung etwas Stärkekleister zu, bestreicht mit dieser Mischung, welche jede Spur des durch Ozon frei gemachten Jodes durch eine intensive Blaufärbung anzeigt, Papierstreifen und setzt dieselben einige Zeit vor Licht geschützt der Luft aus. Aus der stärkeren oder schwächeren Blaufärbung, die sich nach längerer oder kürzerer Zeit auf dem Papiere (durch Bildung blauer Jodstärke) bemerkbar macht, lässt sich dann annähernd ein Schluss auf die vorhandene Ozonmenge ziehen (Ozonometer). Auch aus der stärkeren oder schwächeren Braunfärbung, welche mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier erleidet — Bildung von Thalliumoxyd — kann man annähernd die Menge des vorhandenen Ozons ermitteln. Chlor oder salpetrige Säure zeigen eine derartige Einwirkung auf Thalliumoxydullösung nicht (Unterschied der Ozonwirkung). Diese energischen Oxydationswirkungen finden eine Erklärung in der chemischen Natur des Ozons. Setzt man ein abgeschlossenes Volum Sauerstoff längere Zeit der dunklen elektrischen Entladung aus, so tritt eine Volumverminderung ein, welche vollständig wieder verschwindet, sobald das gebildete Ozon durch Erwärmung in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird.

Es geht hieraus hervor, dass bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff eine Verdichtung von Sauerstoffmolecülen stattfinden muss, und zwar beträgt diese Contraction, wie genaue Versuche gezeigt haben, genau *ein* Drittel von dem Volum Sauerstoff, welches in Ozon verwandelt wird.

Drei Volume Sauerstoff liefern somit zwei Volume Ozon, oder drei Molecüle Sauerstoff geben zwei Molecüle Ozon.

Ist das specifische Gewicht des Sauerstoffs 1,10563 (Luft = 1) oder 16 (H = 1), so muss naturgemäss das des Ozons 1,65845 (Luft = 1), resp. 24 (H = 1) betragen, das Moleculargewicht also = 2 × 24 = 48 sein. Sind ferner in dem Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs zwei Atome vorhanden, so ist das Ozon als dreiatomiger Sauerstoff zu charakterisiren, und die atomistische Molecularstructur beider Sauerstoffmodificationen die folgende:

```
                 O
O = O           / \
               O—O
Sauerstoff     Ozon
```

Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon geschieht daher nach der Gleichung:

$$3\,O^2 = 2\,O^3.$$

Dieses dritte, in dem Ozonmolecüle vorhandene Sauerstoffatom ist nur lose an die beiden anderen gebunden; es erklärt sich hieraus einestheils die leichte Rückverwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, welche schon bei längerer Berührung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, schneller durch Erhitzen auf 300° erfolgt, anderentheils auch die energisch oxydirende Wirkung desselben, indem jenes dritte Sauerstoffatom, um zur chemischen Action zu gelangen, nur eine äusserst geringe Anziehungskraft zu überwinden hat, sich also nahezu immer im *Statu nascendi* befindet.

Erkennung. Das Ozon kennzeichnet sich durch den Geruch, durch das Verhalten gegen Jodkaliumstärkekleister und gegen Thalliumoxydullösung (s. oben).

Zur **quantitativen Bestimmung** des Ozons leitet man ein abgemessenes Volum des ozonhaltigen Gases mittelst eines Aspirators durch Jodkaliumlösung, welche sich in einem Liebig'schen Kugelapparate befindet, säuert alsdann die Lösung mit Salzsäure an und ermittelt schliesslich das freigemachte Jod durch Titration mit $^1/_{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. dort). 254 g Jod entsprechen 48 g Ozon.

Ozonwasser. Eine sehr verdünnte, wenig haltbare Lösung von Ozon ist in Gestalt von sogenanntem Ozonwasser zeitweilig zur arzneilichen Verwendung gekommen. 1 l Wasser löst bei 18° C. im Maximum 8,81 ccm = 0,0189 g Ozon, welche Menge jedoch nach dreitägiger Aufbewahrung bis auf die Hälfte, nach 15 Tagen bis auf Spuren von Ozon reducirt ist, ohne dass dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird.

Bei der Darstellung des Ozons oder des Ozonwassers sind Kautschukschläuche und Kautschukstopfen zu vermeiden, da dieselben zerstört werden.

Prüfung. 1) Das in mit Glasstopfen gut verschlossenen Flaschen aufzubewahrende Ozonwasser muss den charakteristischen, phosphorartigen Geruch und Geschmack des Ozons besitzen. — 2) Einige Gramme des Ozonwassers, je

mit einem Tropfen verdünnter Lackmus- und Indigolösung schwach blau gefärbt, müssen die Färbung nach kurzer Zeit verschwinden lassen. — 3) Verdünnter jodkaliumhaltiger Stärkekleister, sowie verdünnte alkoholische Guajakharzlösung müssen auf Zusatz von Ozonwasser blau gefärbt werden. Blankes Silberblech muss sich nach einiger Zeit mit einer graubraunen Schicht überziehen. — 4) Wasserstoffsuperoxyd. Ozonwasser in einem Reagensglase mit einem Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kaliumdichromat und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und hierauf mit etwas Aether geschüttelt, darf denselben nicht blau färben. — Ozon bildet mit Wasser keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd. — 5) Unterchlorige Säure. Eine Probe des Ozonwassers mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt, darf keine starke Trübung oder Fällung erleiden. — 6) Salpetrige Säure. Der Verdampfungsrückstand einer kleinen Probe Ozonwasser darf keine saure Reaction zeigen, sowie eine kleine Menge des Ozonwassers, der Destillation mit etwas Essigsäure unterworfen, bei Prüfung des Destillates mit etwas jodkaliumhaltigem Stärkekleister keine Blaufärbung erleiden.

Das früher als eine dritte Modification des Sauerstoffs betrachtete Antozon hat sich als gewöhnlicher Sauerstoff, dem etwas Wasserstoffsuperoxyd beigemengt war, herausgestellt.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

H^2O	H^2O^2
Wasser	Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser: H^2O.

Moleculargewicht: 18.

(In 100 Thln., H : 11,11, O : 88,89.)

Geschichtliches. Das Wasser wurde für einen einfachen Körper, ein Element, gehalten, bis Cavendish 1780 beobachtete, dass dasselbe das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist, und Watt hieraus die Zusammengesetztheit des Wassers folgerte. 1783 wies Lavoisier sodann qualitativ und quantitativ die Zusammensetzung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff nach; die volumetrischen Beziehungen, d. h. dass in demselben 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff vereinigt sind, lehrte erst Gay-Lussac im Jahre 1805 kennen.

Vorkommen. Das Wasser findet sich in den drei Aggregatzuständen in der Natur in ungeheuren Mengen; fest als Eis und Schnee, flüssig als Meer-, Fluss- und Quellwasser; dampfförmig als Wasserdampf in der Atmosphäre. Dasselbe ist ferner ein wichtiger Bestandtheil aller pflanzlichen und thierischen Organismen, sowie mancher Gesteine.

Dieses natürlich vorkommende Wasser ist jedoch kein chemisch reiner Körper, sondern als eine Auflösung grösserer oder geringerer Mengen von festen und gasförmigen Bestandtheilen in Wasser zu betrachten.

Reindarstellung. Um reines Wasser darzustellen, wird das natürlich vorkommende in geeigneter Weise der Destillation unterworfen (siehe *Aqua destillata*). Dasselbe wird weiter erhalten durch directe Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff mit Hülfe von fein vertheiltem Platin oder des elektrischen Funkens, sowie als Verbrennungsproduct des Wasserstoffs und aller wasserstoffhaltigen Körper. Wasser entsteht ferner bei Einwirkung von Wasserstoff auf erhitzte Metalloxyde oder auf Körper, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, sowie bei den meisten chemischen Processen.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, welche in kleinen Mengen farblos erscheint, in grösseren Mengen jedoch eine blaue Farbe besitzt. Dasselbe siedet unter Normaldruck von 760 mm bei 100° C. = 80° R. = 212° F., und erstarrt bei 0° zu Eis. Wird der Druck vermindert, so erniedrigt sich der Siedepunkt, wird der Druck dagegen vermehrt, so erhöht sich der Siedepunkt (vergl. S. 22). Unter einem Drucke von 2 Atmosphären siedet daher das Wasser bei 121,5° C., unter 3 Atmosphärendruck bei 134° C., unter 4 Atmosphärendruck bei 144° C., unter 10 Atmosphärendruck bei 180° C. Das Wasser krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems; es ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität.

Wird Wasser von + 100° abgekühlt, so erleidet es in dem Maasse, wie sich die Temperatur erniedrigt, eine Volumverminderung, bis dasselbe bei + 4° C. (3,945°) seine grösste Dichtigkeit erlangt. Wird das Wasser noch weiter abgekühlt, so dehnt es sich wieder aus, bis es 0° erreicht und dann gefriert. Wird umgekehrt Wasser von 0° auf + 4° C. erwärmt, so findet eine Verminderung des Volums statt, bis es bei einer Temperatur von + 4° C. seine grösste Dichtigkeit erreicht, um darüber hinaus dann sich gleichmässig auszudehnen und sich schliesslich bei 100° in Dampf zu verwandeln. Bei dem Uebergange des Wassers von 0° in Eis findet eine bedeutende Volumvermehrung statt, so dass 100 Vol. Wasser von 0° 109,082 Vol. Eis von derselben Temperatur liefern. Das specifische Gewicht des Eises beträgt daher 0,91674 (Wasser von 0° = 1). Diese Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung durch Wärme bedingt einestheils, dass das Eis einen grösseren Raum einnimmt als das Wasser von 0° und von + 4° C., und daher als specifisch leichterer Körper auf Wasser von + 4° C. schwimmt; anderentheils, dass mit Wasser vollständig gefüllte Gefässe beim Gefrieren zersprengt werden, und zwar mit einer Kraft, welche ausreichend ist, um grosse Felsmassen aus einander zu treiben und zu zerstückeln. Diese scheinbar geringfügige Anomalie spielt ferner eine wichtige Rolle in dem Haushalte der Natur, da ohne dieselbe Europa ebenso unbewohnbar sein würde, wie die äussersten Polarregionen. Werden unsere Gewässer im Winter abgekühlt, so sinken die erkalteten und hierdurch specifisch schwerer gewordenen Wasserschichten zu Boden, während das weniger abgekühlte, specifisch leichtere Wasser an die Oberfläche tritt; dieser Austausch vollzieht sich so lange, bis allmälig die Gesammttemperatur auf + 4° C. herabgesunken ist.

Erfolgt jetzt eine weitere Abkühlung, so erleidet das unter + 4° C. abgekühlte Wasser wieder eine Ausdehnung, es wird specifisch leichter. bleibt also an der Oberfläche, bis es dann bei 0° erstarrt. Es kann sich somit die Eisbildung nur an der Oberfläche vollziehen, während unter dieser schlecht leitenden Eisdecke das Wasser noch eine Temperatur von + 4° C. hat. Würde dagegen die Dichte des Wassers von + 4° C. bis 0° ebenfalls gleichmässig zunehmen, so würde auch die ganze Wassermenge gleichmässig bis zum Gefrierpunkte abgekühlt werden, um dann bei 0° bis auf den letzten Tropfen zu einer Eismasse zu erstarren, welche unsere Sommerwärme nicht entfernt im Stande wäre aufzuthauen.

Bei vorsichtiger, vollkommen ruhiger Abkühlung kann die Temperatur des Wassers bis auf mehrere Grade unter 0° erniedrigt werden, ohne dass ein Gefrieren eintritt. Die geringste Erschütterung reicht dann jedoch aus, um die Masse zum plötzlichen Erstarren zu bringen. Lösungen von Salzen gefrieren erst bei Temperaturen unter 0°; dieselben haben auch ein anderes Maximum der Dichtigkeit als gewöhnliches Wasser.

Das specifische Gewicht des flüssigen Wassers ist bei + 4° C. = 1 (Einheit für Flüssigkeiten), das des dampfförmigen = 0,6234 (Luft = 1) oder = 9 (H = 1). Ein Liter Wasserdampf (auf 0° und 760 mm Druck reducirt) wiegt 0,8064 g. Ein Volum Wasser von 100° C. liefert 1696 Volume Dampf von derselben Temperatur.

Volum und specifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, Wasser von + 4° C. = 1 (nach Kopp).

Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht	Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht
0°	1,00012	0,999877	17°	1,00113	0,998869
1	1,00007	0,999930	18	1,00131	0,998695
2	1,00003	0,999969	19	1,00149	0,998509
3	1,00001	0,999992	20	1,00169	0,998312
4	1,00000	1,000000	21	1,00190	0,998104
5	1,00001	0,999994	22	1,00212	0,997886
6	1,00003	0,999973	23	1,00235	0,997657
7	1,00006	0,999939	24	1,00259	0,997419
8	1,00011	0,999890	25	1,00284	0,997170
9	1,00017	0,999829	26	1,00310	0,996912
10	1,00025	0,999753	27	1,00337	0,996644
11	1,00034	0,999664	28	1,00365	0,996367
12	1,00044	0,999562	29	1,00393	0,996082
13	1,00055	0,999449	30	1,00423	0,995787
14	1,00068	0,999322	50	1,01181	0,988330
15	1,00082	0,999183	70	1,02243	0,978070
16	1,00097	0,999032	100	1,04300	0,958780

Das Wasser verwandelt sich jedoch nicht allein bei Siedehitze in Dampf, sondern es verdunstet von der Oberfläche aus auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Menge des hierbei sich bildenden Wasserdampfes ist eine um so grössere, je höher die Temperatur, je niedriger der Druck, welcher auf dem verdunstenden Wasser lastet, und je geringer die Wasserdampfmenge ist, welche die Atmosphäre bereits aufgenommen hat. Selbst Eis erleidet eine Verdunstung. Der der Atmosphäre beigemengte Wasserdampf übt einen Druck auf seine Umgebung aus, den man als **Spannkraft** oder **Tension** des Wasserdampfes bezeichnet. Die Grösse dieses Druckes wird bemessen, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angiebt, welche diesem Drucke das Gleichgewicht zu halten vermag. So beträgt die Tension des Wasserdampfes:

bei — 20° C. = 0,927 mm,	bei + 20° C. = 17,391 mm	
„ — 15° „ = 1,400 „	„ + 25° „ = 23,550 „	
„ — 10° „ = 2,093 „	„ + 30° „ = 31,548 „	
„ — 5° „ = 3,113 „	„ + 40° „ = 54,906 „	
„ 0° „ = 4,600 „	„ + 60° „ = 148,791 „	
„ + 5° „ = 6,534 „	„ + 80° „ = 354,643 „	
„ + 10° „ = 9,165 „	„ + 90° „ = 525,450 „	
„ + 15° „ = 12,699 „	„ + 100° „ = 760,000 „	= 1 Atm.

In seinen chemischen Eigenschaften kennzeichnet sich das Wasser als ein indifferenter Körper; es zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften, obschon es sich mit den basischen Oxyden zu Basen, mit den säurebildenden Oxyden zu Säuren vereinigt. Durch die Einwirkung des galvanischen Stromes wird angesäuertes Wasser in 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zerlegt; ersterer scheidet sich am negativen, letzterer am positiven Pole ab. Umgekehrt vereinigen sich auch 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, wie bereits früher erörtert ist, s. S. 66, durch Einwirkung des elektrischen Funkens zu 2 Vol. Wasserdampf. Einige Metalle, wie Kalium und Natrium, zersetzen das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere Metalle, wie z. B. Eisen, bewirken erst bei hoher Temperatur eine analoge Zersetzung (vergl. S. 105). Bei 1200° C. beginnt das Wasser sich zu dissociiren, d. h. in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerfallen; diese Dissociation nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei etwa 2500° C. eine vollständige.

Der Fähigkeit, viele Körper in grösserer oder geringerer Menge zu lösen, verdankt das Wasser seine Verwendung als gebräuchlichstes aller Lösungsmittel (s. S. 37). Viele Salze enthalten, wenn sie sich aus wässeriger Lösung in Krystallen ausscheiden, trotzdem sie vollkommen lufttrocken sind, so dass in und an denselben mit optischen Hülfsmitteln kein Wasser zu bemerken ist, ein oder mehrere Molecüle Wasser chemisch gebunden, welche sie beim Erhitzen, bisweilen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei längerer Aufbewahrung in trockener Luft, verlieren. Solches chemisch gebundenes Wasser nennt man **Krystall-**

wasser, da die Krystallform der betreffenden Körper durch diesen Wassergehalt bedingt wird und dieselbe umgekehrt durch Verlust des letzteren vollständig verloren geht. So enthält z. B. das krystallisirte Natriumcarbonat (Soda) 62,93 Proc., das Natriumphosphat 60,35 Proc. Krystallwasser. Wird dasselbe diesen Salzen durch Erhitzen entzogen, so verlieren sie ihre Krystallform, sie zerfallen zu einem feinen Pulver. Körper, welche schon beim Verweilen an der Luft ihr Krystallwasser ganz oder theilweise abgeben, bezeichnet man als verwitternde.

Als Constitutionswasser bezeichnet man diejenige Menge chemisch gebundenen Wassers einer Verbindung, welche die Constitution derselben bedingt, durch dessen Verlust die Verbindung also eine tiefergehende Veränderung erleidet. Dem Natriumphosphat kommt die Formel $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ zu, in demselben sind 12 Mol. Krystallwasser enthalten, nach deren Austreibung das Salz nur seine Krystallform einbüsst, immerhin aber noch Natriumphosphat, Na^2HPO^4, verbleibt. Je 2 Mol. des so resultirenden wasserfreien Salzes enthalten jedoch noch 1 Mol. Constitutionswasser. Wird dieses der Verbindung durch Glühen entzogen, so erleidet dieselbe eine tiefergehende Veränderung, eine Aenderung ihrer Constitution, indem das Natriumphosphat in das Natriumsalz einer anderen Säure, der Pyrophosphorsäure, übergeht:

$$\underset{\text{Natriumphosphat}}{2\,Na^2HPO^4} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Natriumpyrophosphat}}{Na^4P^2O^7}$$

Unter Hydratwasser versteht man die Menge chemisch gebundenen Wassers, welche sich mit den Oxyden zu Hydroxyden (Oxydhydraten), mit den Säureanhydriden zu Säuren (Säurehydraten) vereinigt. Das Kaliumhydroxyd, K^2O, verbindet sich z. B. mit 1 Mol. Wasser zu Kaliumhydroxyd, KOH, das Schwefelsäureanhydrid, SO^3, mit 1 Mol. Wasser zu Schwefelsäure, H^2SO^4:

$$K^2O + H^2O = 2KOH$$
$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

Nach unseren jetzigen Anschauungen ist das als Constitutions- und als Hydratwasser bezeichnete Wasser nicht als solches in den betreffenden Verbindungen enthalten, da bei obigen Reactionen nur die Elemente des Wassers unter Bildung von Hydroxylgruppen, OH, aufgenommen, bezüglich letztere unter Rückbildung von Wasser wieder abgegeben werden:

$$2PO\begin{matrix}OH\\(ONa)^2\end{matrix} = P^2O^3(ONa)^4 + H^2O$$
$$K^2O + H^2O = 2K(OH)$$
$$SO^3 + H^2O = SO^2(OH)^2$$

Erkennung. Um das Wasser in nicht flüchtigen, festen Substanzen, etwa in Salzen oder in Mineralien, nachzuweisen, bringt man dieselben im lufttrockenen Zustande in ein trockenes Reagensglas und erhitzt sie darin bis zum schwachen Glühen. Das etwa vorhandene Wasser

setzt sich sodann an den kälteren Theilen des Glases in Gestalt eines Hauches oder in Form von Tropfen ab.

Soll die Bestimmung des Wassers eine quantitative sein, so geschieht dieselbe bei Substanzen, welche eine erhöhte Temperatur vertragen, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden, in der Weise, dass man lufttrocken dieselben zunächst fein zerreibt, das Pulver zwischen Fliesspapier presst und eine abgewogene Menge davon in einem Tiegel bei 100° oder höherer Temperatur einige Stunden in einem Trockenschranke (Fig. 61) bis zum constanten Gewichte trocknet. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des verlorenen Wassers. Bei beständigen Verbindungen kann der Verlust an Wasser auch durch Glühen ermittelt werden. Bei leicht zersetzbaren Substanzen wird das Wasser als solches zur directen Wägung gebracht, indem man dieselben in einem trockenen Wasserstoff-, Kohlensäure- oder Luftstrome erhitzt und das entweichende Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auffängt.

Je nach der grösseren oder geringeren Reinheit unterscheidet man folgende Wässer:

I. Destillirtes Wasser (*Aqua destillata*).

Ein absolut reines destillirtes Wasser, wie es zu pharmaceutischen Zwecken gar nicht, zu chemischen Zwecken höchst selten gebraucht wird, kann nur durch vorsichtige Destillation von möglichst reinem Wasser aus Platin- oder Silberretorten und Condensation der entweichenden Dämpfe in einem Kühlrohre und in einer Vorlage aus den gleichen Metallen erhalten werden. Glas- und Porcellangefässe werden mit der Zeit angegriffen und geben in Folge dessen kleine Mengen ihrer Bestandtheile an das destillirende Wasser ab.

Die *Pharm. germ.*, *Ed. II.*, gestattet zum arzneilichen Gebrauche nur ein destillirtes Wasser, welches frei von Ammoniak und nahezu frei von Kohlensäure ist.

Behufs Gewinnung eines ammoniakfreien und möglichst kohlensäurearmen, für pharmaceutische und chemische Zwecke geeigneten destillirten Wassers wird ammoniakfreies Wasser (Quell- oder Brunnenwasser) in einer geräumigen, bis zu $^2/_3$ gefüllten kupfernen Blase der Destillation auf directem Feuer unterworfen. Das Destillat, welches anfangs Kohlensäure und kleine Mengen flüchtiger Chlorverbindungen enthält, wird so lange verworfen, als 1) eine Probe desselben durch Vermischen mit dem doppelten Volum klaren Kalkwassers noch eine Trübung erleidet, und 2) in einer anderen Probe nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung noch eine Opalisirung eintritt. Die hierauf übergehenden $^5/_{10}$ bis $^6/_{10}$ der Gesammtmenge sind alsdann vor Staub geschützt als reines destillirtes Wasser aufzufangen und in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Bei Anwendung von Regen- oder Flusswasser kann das darin enthaltene Ammoniak durch Zusatz von etwas Alaun zurückgehalten werden.

Soll das destillirte Wasser möglichst von organischen Substanzen befreit werden, so ist dasselbe, nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat, aus Glasgefässen (Retorte mit Vorlage) zu rectificiren.

Eigenschaften. Reines destillirtes Wasser bildet eine vollständig farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale, klare Flüssigkeit, welche ohne einen Rückstand zu hinterlassen sich verflüchtigt. Die weitere Reinheit des destillirten Wassers ergiebt sich durch folgende Prüfung:

Kohlensäure. Eine Probe des zu untersuchenden destillirten Wassers darf auf Zusatz einiger Tropfen Bleiessig nur eine schwache Trübung, durch Vermischen mit dem doppelten Volum Kalkwasser dagegen keine Trübung zeigen.

Schwefelsäure. Mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryumlösung versetzt, entstehe selbst nach längerer Zeit keine Trübung.

Chlor. Mit Salpetersäure und Silbernitratlösung versetzt, zeige sich keine Opalisirung.

Feste Bestandtheile. Nach dem Verdampfen von 10 bis 20 g in einem Glasschälchen verbleibe kein oder doch nur ein kaum bemerkbarer Rückstand.

Metalle. 100 g Wasser werden nach dem Eindampfen auf 10 bis 20 g mit einem gleichen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers versetzt, oder besser durch Einleiten mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es darf weder Trübung noch Färbung eintreten, selbst auch nicht nach dem Hinzufügen von etwas Ammoniak.

Salpetersäure (Ammoniumnitrat). a) 10 g Wasser werden mit 1 bis 2 g reiner concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Indigolösung versetzt; die eingetretene Blaufärbung darf beim Erhitzen auf 90 bis 100° nicht verschwinden.

b) 10 bis 20 g Wasser werden in einem Reagensglase mit 1 bis 2 g Brucinlösung (*Brucinum pur.* 1,0, *Acid. sulfuric. dil.* 5,0, *Aqua q. s.* ad 500,0) gemischt und vorsichtig (durch Eingiessen längs der Wandung des Glases) mit einem gleichen Volum reiner Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsfläche darf sich keine rothe Zone bemerkbar machen (s. auch Salpetersäurenachweis unter Salpetersäure).

Salpetrige Säure (s. Trinkwasser).

Ammoniak. a) 10 bis 20 g Wasser dürfen auf Zusatz von 5 bis 10 Tropfen des Nessler'schen Reagens[1]) nicht gefärbt werden. Jede Spur von freiem oder gebundenem Ammoniak würde sich nach Zusatz dieses Reagens alsbald durch eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, veranlasst durch die Ausscheidung eines basischen Quecksilberammoniumjodids, bemerkbar machen, namentlich dann, wenn man durch eine hohe Flüssigkeitsschicht gegen einen weissen Untergrund sieht:

$$4(HgJ^2 + KJ) + 2NH^3 + 6KOH = 2(HgJNH^2 + HgO) + 10KJ + 4H^2O$$

Quecksilberjodidjodkalium + Ammoniak + Kaliumhydroxyd = Quecksilberammoniumjodid-quecksilberoxyd + Jodkalium + Wasser

b) Von geringerer Empfindlichkeit ist der von der *Pharm. germ.*, *Ed. II.* acceptirte Nachweis des Ammoniaks (und zwar nur von freiem Ammoniak) durch Quecksilberchloridlösung:

$$HgCl^2 + NH^3 = NH^2HgCl + HCl$$

Quecksilberchlorid + Ammoniak = Quecksilber-Ammoniumchlorid + Chlorwasserstoff

---

[1]) In eine Auflösung von 2,0 Jodkalium in 5,0 Wasser wird so lange rothes Quecksilberjodid in kleinen Portionen eingetragen, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird (etwa 3,2), sodann wird derselben noch 20,0 Wasser und 30 ccm = 40 g Liq. Kalii caustici (13,4 Kali caustic. fus., 26,6 Wasser) zugefügt und die Flüssigkeit nach dem Absetzen durch Asbest filtrirt. Dieselbe ist in mit Glasstopfen gut verschlossenen Gefässen vor Licht geschützt aufzubewahren.

10 bis 20 g Wasser sollen nach Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchloridlösung weder sofort noch nach einiger Zeit eine weissliche Trübung zeigen.

Organische Substanz. 100,0 Wasser werden mit 1 bis 2,0 reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf 80 bis 90° erwärmt; es bedarf dann nur des Zusatzes sehr weniger Tropfen einer Auflösung von Kaliumpermanganat (1 : 1000), um bei Abwesenheit von mehr als Spuren organischer Substanzen eine bleibende Rothfärbung hervorzurufen. Spuren organischer Materie finden sich in jedem destillirten Wasser, es müsste denn dasselbe nach Zusatz von Kaliumpermanganat aus Glasretorten destillirt worden sein.

II. Trinkwasser (Quell- und Brunnenwasser).

Für die Beurtheilung der Brauchbarkeit eines natürlich vorkommenden Wassers als Trinkwasser sind folgende Eigenschaften maassgebend:

1) Ein gutes Trinkwasser ist, frisch geschöpft, klar, farb- und geruchlos, letzteres auch dann, wenn dasselbe erwärmt wird.

2) Der Geschmack desselben ist in Folge des Gehaltes an freier Kohlensäure erfrischend, nicht fade und weichlich.

3) Die Temperatur desselben schwanke nur um 4 bis 6° C. Als die geeignetste ist eine Temperatur von 9 bis 12° C. anzusehen.

4) Es sei vollkommen frei von Ammoniak, salpetrigsauren Salzen, Schwefelwasserstoff, leimartigen Substanzen, arm an Pilzen, Bacterien etc.

5) Ausser kleinen Spuren von Eisen sei es frei von Metallen.

6) Die Gesammtmenge der darin gelösten anorganischen und organischen Substanzen, welche sich im Wesentlichen aus den chlorwasserstoffsauren, schwefelsauren und kohlensauren Salzen des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Natriums, sowie kleinen Mengen salpetersaurer Salze und organischer Substanzen zusammensetzen, halte sich möglichst innerhalb nachstehender Grenzzahlen.

Der Gesammtrückstand bei der Verdampfung von 1 l = 1000 ccm Wasser überschreite 0,5 g nicht erheblich. Die Menge der in 1 l Wasser gelöst enthaltenen Substanzen halte sich möglichst innerhalb nachstehender Grenzwerthe:

Organische Substanz . . .	0,03	bis	0,05 g
Salpetersäure (N^2O^5) . . .	0,004	„	0,01 „
Chlor (Cl)	0,008	„	0,05 „
Schwefelsäure (SO^3) . . .	0,063	„	0,09 „

Die Gesammthärte übersteige 18 deutsche Härtegrade nicht.

Bei Aufstellung von Grenzzahlen für die Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser sind (die Abwesenheit von Ammoniak, salpetriger Säure, leimartiger Substanz etc. vorausgesetzt) namentlich bezüglich der zulässigen Menge Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure und der Härte, die geologischen und hydrographischen Verhältnisse des Ortes zu berücksichtigen, von welchem das untersuchte Wasser stammt. Für die organische Substanz dürften 0,05 g pro 1000 ccm Wasser, entsprechend 0,01 g Kaliumpermanganat (s. S. 132), wohl als Grenze anzusehen sein.

Prüfung.

A. Qualitativ[1]).

1) Ammoniak und Ammoniumverbindungen. 50,0 des zu untersuchenden Wassers werden in einem 2 bis 3 cm weiten Cylinder von weissem Glase mit 1 bis 2,0 Nessler'schem Reagens versetzt. Jede Spur von Ammoniak macht sich sofort oder nach kurzer Zeit durch eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung bemerkbar (siehe *Aqua destillata*). Stark kohlensäurehaltige Wässer sind vor dem Zusatze des Nessler'schen Reagens mit etwas Natronlauge zu versetzen. Die durch das Nessler'sche Reagens hervorgerufene Gelbfärbung wird noch deutlicher sichtbar, wenn man zuvor aus dem zu prüfenden Wasser die Calcium- und Magnesiumsalze abscheidet (vergl. S. 141).

2) Salpetrigsaure Salze. a. 50,0 Wasser werden mit 1 bis 2,0 verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure (1 : 5) gemischt und hierzu etwas Jodkaliumstärkekleister (1,0 jodsäurefreien Jodkaliums auf 500,0 Kleister, aus 10,0 Amylum bereitet) oder Jodzinkstärkekleister (s. dort) gegeben; es darf weder sofort, noch nach 5 bis 10 Minuten eine merkliche Blaufärbung eintreten, veranlasst durch gebildete Jodstärke. b. Noch geeigneter als vorstehende directe Prüfung des fraglichen Trinkwassers[2]) ist die, dass man circa 100 g des letzteren mit Essigsäure ansäuert und in einer Glasretorte der Destillation unterwirft. Die salpetrige Säure findet sich dann in dem Destillate und kann nach a. erkannt werden.

Es beruht diese Reaction auf der Fähigkeit der durch die Schwefelsäure, resp. Essigsäure freigemachten salpetrigen Säure, aus Jodkalium Jod abzuscheiden, welches sich dann in den geringsten Spuren durch Bildung blauer Jodstärke anzeigt:

$2HNO^2$	+	$2KJ$	=	$2J$	+	$2NO$	+	$2KOH$
Salpetrige Säure		Jodkalium		Jod		Stickoxyd		Kaliumhydroxyd

c. 50 ccm Wasser werden in einem Cylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (s. oben) und 1 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Metadiamidobenzol, $C^6H^4(NH^2)^2$, versetzt (5,0 Metadiamidobenzol auf 1 l Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert); es trete weder sofort, noch nach 5 bis 10 Minuten eine Gelbfärbung ein:

$2C^6H^8N^2$	+	HNO^2	=	$C^{12}H^{13}N^5$	+	$2H^2O$
Metadiamidobenzol		Salpetrige Säure		Triamidoazobenzol		Wasser

$^1/_{10}$ mg salpetrige Säure in 1 l Wasser kann noch deutlich erkannt werden.

3) Schwefelwasserstoff. a. Ausser durch den Geruch, lassen sich besonders kleine Mengen von Schwefelwasserstoff dadurch nachweisen, dass man 500 bis 1000 g des betreffenden Wassers in eine Flasche thut, und zwischen Kork und Flasche ein Stück Papier, welches mit verdüntem Bleiessig getränkt ist, einklemmt. Ist Schwefelwasserstoff in dem Wasser vorhanden, so schwärzt sich das Bleipapier beim langen Verweilen in der über dem Wasser befindlichen Atmosphäre (Schwefelblei). Gelindes Erwärmen des Wassers beschleunigt die Reaction. b. 100,0 Wasser sind zunächst in einem weissen Glascylinder schwach mit Salmiakgeist alkalisch zu machen, und dann mit 1 bis 2,0

---

[1]) Das zu untersuchende Wasser ist vor der Prüfung nöthigenfalls zu filtriren.

[2]) Auch Eisenoxydsalze veranlassen eine Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters.

einer frisch bereiteten Auflösung von Nitroprussidnatrium (s. organ. Theil) in Wasser (1 : 100) zu versetzen. Es darf sich weder sofort, noch nach einiger Zeit eine blauviolette, namentlich beim Hindurchsehen durch die hohe Flüssigkeitsschicht gegen ein weisses Papier deutlich hervortretende Färbung bemerkbar machen. c. In noch empfindlicherer Weise als nach der Methode a. oder b. lassen sich sehr kleine Mengen von Schwefelwasserstoff durch die Bildung von Methylenblau (s. organ. Theil) nachweisen; letztere tritt ein, wenn eine saure Lösung von Para-Amidodimethylanilin[1]) mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff einige Zeit in Berührung bleibt. Behufs Nachweis von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung versetzt man dieselbe zunächst mit ungefähr $^1/_{50}$ Volum rauchender Salzsäure, setzt dann einige Körnchen von schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin und sobald letztere gelöst sind, noch 1 bis 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff tritt nach einiger Zeit (nach 5 bis 30 Minuten) eine rein blaue Färbung auf.

4) Leimartige Substanzen. Um leimartige Stoffe zu erkennen, benutzt man eine Auflösung von 1 Thl. Tannin in 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol. 200,0 Wasser mit 10,0 einer solchen Auflösung in einem verschliessbaren Cylinder versetzt, müssen wenigstens 5 bis 6 Stunden lang klar bleiben. Leim etc. würde durch die Gerbsäure in Gestalt grauer, gallertartiger Flocken abgeschieden werden.

5) Pilze, Bacterien, sowie überhaupt organisirte Wesen sind nur bei genügender Uebung mit Hülfe starker mikroskopischer Vergrösserung zu entdecken, indem man einen Tropfen des zu untersuchenden Wassers der directen mikroskopischen Prüfung unterwirft, oder mehrere Tropfen nach einander unter einer Glasglocke auf einem gut gereinigten Objectglase eintrocknen lässt. Bezüglich speciellerer Angaben über die mikroskopische Prüfung des Wassers auf Mikroorganismen, namentlich der Cultivirung derselben auf geeignetem Nährboden, sei auf F. Hueppe, Methoden der Bacterienforschung, A. Hilger, Vereinbarungen über die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, S. 240, sowie auf Archiv d. Pharm. 1884, S. 69, und auf Pharmac. Centralbl. 24, S. 401, verwiesen.

Im Allgemeinen pflegt man anzunehmen, dass Wasser, welches frei ist von Ammoniak, salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff und leimartiger Substanz und dessen Gehalt an organischer Substanz und an Salpetersäure sich innerhalb der obigen Grenzzahlen bewegt, Mikroorganismen nicht in solcher Menge enthält, dass dasselbe hierdurch gesundheitsschädlich wirken könne.

6) **Metalle.** 1 l Wasser wird zunächst in einer gut glasirten Porcellan- oder Platinschale bis auf ungefähr 100 ccm eingedampft, der Rückstand nach

---

[1]) Um für diesen Zweck Para-Amidodimethylanilin darzustellen, werde fein zerriebenes, käufliches Helianthin oder käufliche Orange III mit etwa 5 Thln. Wasser und einem Ueberschusse von Schwefelammonium (2 bis 4 Thln., je nach der Stärke der Lösung) so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Orangefarbe verschwunden ist. Zur Isolirung des gebildeten Amidodimethylanilins schüttele man die Lösung mit Aether aus, befreie den ätherischen Auszug durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweiss von mitgelöstem Schwefelammonium und versetze ihn dann vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Hierbei scheidet sich das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins als fast farblose, breiige Masse ab. Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil sonst das schlecht krystallisirende saure Salz entsteht. Nach dem Abgiessen des Aethers werde das Salz mit 4 bis 5 Thln. absoluten Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, bis dasselbe sich in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat, letztere alsdann nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst, im Wasserbade getrocknet und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, in einen 2 bis 3 cm weiten Cylinder von weissem Glase gebracht und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es darf sich weder eine Färbung, noch Fällung bemerkbar machen. (Blei und Kupfer kennzeichnen sich durch Braunfärbung, namentlich hervortretend bei der Beobachtung der Flüssigkeit gegen weisses Papier.) Auch auf Zusatz von Ammoniak darf sich nur eine sehr geringe grünliche Färbung, von einer Spur Eisen herrührend, zeigen.

B. Quantitativ.

1) Gesammtrückstand. Ein 200 bis 500 Cubikcentimeter-Kolben wird mit dem frisch geschöpften, klaren Wasser bis zur Marke genau gefüllt und der Inhalt durch allmäliges Nachgiessen in einem gewogenen Porcellan- oder Platintiegel oder einem mittelst Deckels verschliessbaren Glas-, Platin- oder Porcellanschälchen, vor Staub geschützt, im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Rückstand ist sodann noch einige Stunden bei einer Temperatur von 100 bis 110° C. in einem Trockenkasten (Fig. 61) bis zum constanten Gewichte zu trocknen und, nach dem Erkalten im Exsiccator, zu wägen.

2) Organische Substanz. Zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser sind verschiedene Methoden im Gebrauche, von denen nur eine, wegen ihrer leichten Ausführbarkeit und der dabei erzielten annähernd genauen Resultate hier Erörterung finden mag. Es ist dies die Methode von Schulze-Trommsdorff, welche auf der durch die organische Substanz bewirkten Entfärbung (Reduction) des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung beruht. Zur Ausführung dieser Bestimmung sind folgende Lösungen von genau bekanntem Gehalte[1]) erforderlich:

a. Eine wässerige Lösung von 0,63 g chemisch reiner, krystallisirter Oxalsäure, $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, zu 1 Liter.

b. Eine dieser Oxalsäurelösung entsprechende Kaliumpermanganatlösung von 0,316 oder abgerundet 0,32 g im Liter.

Kommt Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat in Berührung, so wird letzteres zersetzt und in Folge dessen entfärbt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{5(C^2H^2O^4 + 2H^2O)}_{\substack{\text{Krystall. Oxalsäure} \\ 630}} + \underbrace{K^2Mn^2O^8}_{\substack{\text{Kaliumpermanganat} \\ 316}} + \underbrace{3H^2SO^4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{2MnSO^4}_{\text{Mangansulfat}}$$

$$+ \underbrace{K^2SO^4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{10CO^2}_{\text{Kohlensäure-anhydrid}} + \underbrace{18H^2O}_{\text{Wasser}}$$

630 Gew.-Thle. Oxalsäure zersetzen also 316 Gew.-Thle. Kaliumpermanganat:

0,63	=	0,316
1 l = 1000 ccm Lösung	=	1 l = 1000 ccm Lösung
1 ccm Oxalsäurelösung	=	1 ccm Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung)

[1]) Die Lösungen von bestimmter Concentration, welche besonders bei der Maassanalyse Verwendung finden, werden als Maassflüssigkeiten oder als titrirte Lösungen bezeichnet. Der chemische Wirkungswerth derselben heisst Titer. Letzterer wird entweder beliebig gewählt: empirische Maassflüssigkeiten oder titrirte Lösungen —, oder man bringt ihn mit den Atom- oder Moleculargewichten des wirkenden Stoffes in Beziehung: Normallösungen. Enthalten die Normallösungen die durch das Atom- oder Moleculargewicht ausgedrückte Menge des wirkenden Stoffes in Grammen zu 1 Liter gelöst, so bezeichnet man dieselben als $^1/_1$-Normallösungen, enthalten sie nur $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ davon, so heissen sie $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-Normallösungen.

Der Gehalt der beiden Lösungen ist also so gewählt, dass die in 1 ccm der einen enthaltene Gewichtsmenge gerade die in 1 ccm der anderen enthaltene zersetzt. Um sich von dieser Gleichheit des Wirkungswerthes beider Lösungen zu überzeugen, bringe man 10 ccm Oxalsäurelösung in ein Becherglas, verdünne dieselben mit der zwei- bis dreifachen Menge destillirten Wassers, füge 1 bis 2 g reiner Schwefelsäure zu und erwärme das Gemisch auf 80 bis 90° C. Hierauf füge man von der Chamäleonlösung, welche sich in einer Gay-Lussac'schen Bürette (Fig. 64) befindet, unter Umschwenken tropfenweise so viel zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende Rosafärbung annimmt. Bei gleichem Wirkungswerthe beider Lösungen müssen alsdann genau 10 ccm Chamäleonlösung verbraucht sein.

Die Kaliumpermanganatlösung werde in gut mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufbewahrt; die Oxalsäurelösung werde ihrer Zersetzbarkeit wegen von Zeit zu Zeit erneuert und dann der Titer der Chamäleonlösung controlirt.

Weiter sind erforderlich:

c. Eine Natronlauge, aus 1 Thl. chemisch reinem, geschmolzenem Natriumhydroxyd (*Natrium causticum e natrio paratum*), in 2 Thln. destillirten Wassers dargestellt.

d. Eine verdünnte Schwefelsäure aus 3 Vol. destillirten Wassers und 1 Vol. chemisch reiner Schwefelsäure bereitet.

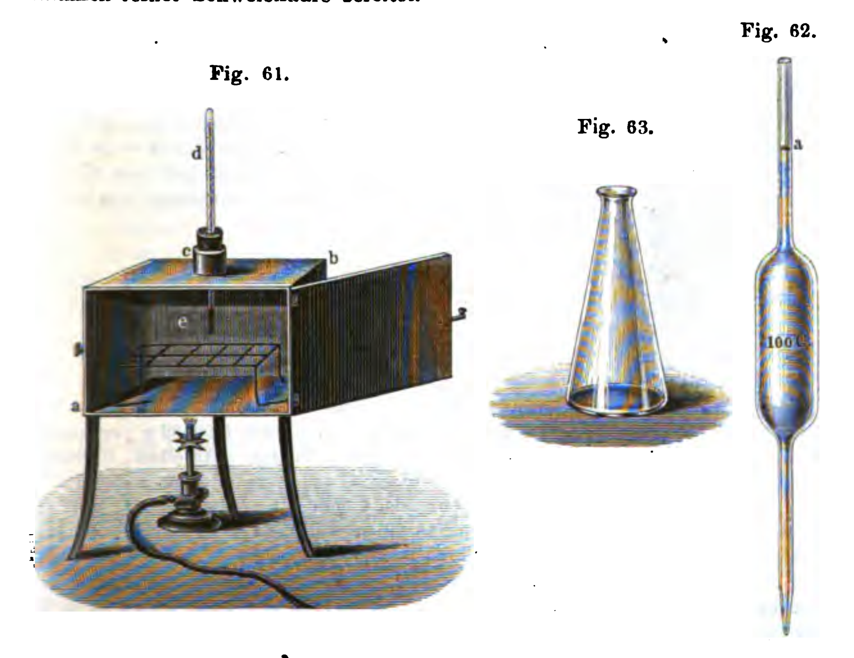


Fig. 61. Fig. 62. Fig. 63.

Zur Ausführung der Untersuchung selbst werden 100 ccm des betreffenden Wassers mittelst einer Pipette (Fig. 62) gemessen, dasselbe in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche (Fig. 63) oder in deren Ermangelung in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase oder in einem gewöhnlichen Kolben mit $^1/_2$ ccm obiger Natronlauge und 10 ccm obiger Chamäleonlösung 10 Minuten lang ge-

kocht. Nach dem Erkalten der stark roth gefärbten Flüssigkeit auf 80 bis 90° C. werden derselben 5 ccm obiger Schwefelsäure und 10 ccm obiger Oxalsäurelösung zugesetzt. Die hierdurch zunächst gelblich gefärbte Flüssigkeit wird nach einigen Augenblicken wasserhell und ist dann durch vorsichtiges Zutröpfeln aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Gay-Lussac'schen Chamäleonbürette (Fig. 64) mit so viel der obigen Chamäleonlösung zu versetzen, dass eben eine dauernde Rosafärbung — am besten beim Hindurchsehen gegen ein weisses Papier zu bemerken — eintritt. Die hierzu erforderlich gewesene Anzahl von Cubikcentimetern ist zu notiren, da sie gleich derjenigen ist, welche anfänglich zur Oxydation der organischen Substanz gedient hatte. Es ergiebt sich dies sehr einfach durch folgende Erwägung: Angenommen, es wären beim Kochen der 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{2}$ ccm Natronlauge und 10 ccm Chamäleonlösung von letzterer 4 ccm zur Zerstörung der organischen Substanz verbraucht worden, so würden 6 ccm unverändert geblieben sein; wurden jetzt 10 ccm Oxalsäurelösung und 5 ccm Schwefelsäure zugesetzt, so mussten 10 minus 6 ccm = 4 ccm Oxalsäurelösung intact bleiben, da 6 ccm derselben jene noch unzersetzt gebliebenen 6 ccm Chamäleonlösung zerstörten. Um schliesslich die Flüssigkeit wieder eben rosa zu färben, werden mithin wieder 4 ccm Chamäleonlösung, entsprechend den vorhandenen 4 ccm Oxalsäurelösung (also genau das nämliche Quantum, welches anfangs zerstört worden war), zufliessen müssen.

Fig. 64.



Will man nun aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung — also z. B. jenen 4 ccm — die Menge der organischen Substanz berechnen, so hat man zunächst die in jenen 4 ccm enthaltene Gewichtsmenge von Kaliumpermanganat nach der Gleichung:

$$1000 : 0{,}316 = 4 : x$$

zu berechnen; es würde sich dabei ergeben:

$$x = 0{,}001264 \text{ g Kaliumpermanganat.}$$

Nach den Ermittelungen von Kubel entspricht 1 Thl. Kaliumpermanganat 5 Thln. organischer Substanz; es würden also jene 0,001264 g gleich sein 0,00632 g organischer Substanz, oder 100 ccm Wasser enthielten 0,00632 g, 1000 ccm Wasser daher 0,0632 g organischer Substanz.

Waren mehr als 4 ccm Chamäleonlösung zur Zerstörung der organischen Substanz erforderlich, so muss ein zweiter Versuch mit entsprechend mehr Chamäleonlösung, Natronlauge, Oxalsäure und Schwefelsäure ausgeführt werden, denn soll die Methode in den Grenzen einer annähernden Genauigkeit bleiben, so ist erforderlich, dass nur etwa $\frac{1}{3}$ der zugesetzten Chamäleonlösung reducirt werde, also ein Ueberschuss von etwa $\frac{2}{3}$ vorhanden sei.

Der Schulze-Trommsdorff'schen Methode der Bestimmung der organischen Substanz sehr ähnlich ist die Methode von Kubel. Letztere unterscheidet sich von ersterer nur dadurch, dass die Einwirkung des Kaliumpermanganats in saurer Lösung geschieht (100 ccm Wasser, 5 ccm obiger verdünnter Schwefelsäure auf 10 ccm obiger Chamäleonlösung).

Die nach der Methode von Schulze-Trommsdorff und von Kubel erzielten Resultate sind noch dadurch zu corrigiren, dass man von der Zahl der Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche durch die organische Substanz der angewendeten 100 ccm Wasser reducirt wurden, für die Methode von Schulze-Trommsdorff 0,7 ccm, für die Methode von Kubel 0,6 ccm in Abzug bringt, da auch reines destillirtes Wasser bei 10 Minuten langem Kochen etwas Chamäleonlösung zersetzt.

Die bei Anwendung vorstehender Kaliumpermanganatmethoden erzielten Resultate werden häufig auch derartig zum Ausdruck gebracht, dass man angiebt, wie viel Milligramm Kaliumpermanganat: $K^2Mn^2O^8$, zur Oxydation pro 1000 ccm Wasser verbraucht wurden. Jedenfalls ist die zur Bestimmung der organischen Substanz benutzte Methode stets namhaft zu machen.

Genauer aber viel umständlicher als das Verfahren von Schulze-Trommsdorff und von Kubel ist das von Frankland. Nach letzterem dampft man 2 bis 3 l Wasser mit 30 bis 45 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure — zur Zerlegung der kohlensauren, salpetersauren und salpetrigsauren Salze — zur Trockne ab, mischt den zerriebenen Rückstand mit reinem Kupferoxyd und bestimmt den Kohlenstoffgehalt des ersteren in einem kohlensäurefreien Luftstrome mittelst Elementaranalyse (s. II. organ. Theil).

3) Salpetersäure. Die Salpetersäure im Wasser lässt sich mit genügender Genauigkeit nach den Angaben von Marx mittelst einer titrirten Indigolösung, deren Farbe durch freie Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen zerstört wird, bestimmen. Zu diesem Zwecke sind folgende Lösungen erforderlich:

a. Eine verdünnte Auflösung von Indigo, welche man bereitet, indem man einige Gramme reinen Indigoblaus in einem Porcellanmörser in der vier- bis fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure durch Anreiben löst, die Lösung sodann mit Wasser stark verdünnt und nach dem Absetzen filtrirt; oder indem man reinen Indigocarmin in Wasser auflöst und die Lösung so weit verdünnt, dass sie anfängt in 12 bis 15 mm dicker Schicht durchscheinend zu werden.

b. Eine Lösung von 1,870 g reinen getrockneten Kaliumnitrats auf 1 l Wasser. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001 g N^2O^5 (Salpetersäureanhydrid), da sich verhalten:

$$\underset{202}{2KNO^3} : \underset{108}{N^2O^5} = 1{,}870 : x; \quad x = 1{,}000\ N^2O^5$$

$$1000\text{ ccm Salpeterlösung} = 1{,}000\ N^2O^5$$

$$1\text{ ccm Salpeterlösung} = 0{,}001\ N^2O^5$$

Um die Indigolösung gegen diese, dem Gehalte an N^2O^5 nach bekannte Salpeterlösung einzustellen, verdünnt man in einem Becherglase von weissem Glase 1 ccm der Salpeterlösung mit 49 ccm destillirten Wassers, und fügt dann unter Umrühren auf einmal 100 ccm chemisch reiner Schwefelsäure zu. Zu dieser sehr heissen Mischung, welche man zur besseren Farbenerkennung auf ein Stück weisses Papier stellt, lässt man aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten, mit Schwimmer versehenen Bürette unter Umrühren so lange Indigolösung zufliessen, bis die blaue Farbe nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit eine deutlich bläulich grüne Färbung angenommen hat. Hat man in dieser Weise das Verhältniss zwischen Indigolösung und Salpetersäure ermittelt, so verdünnt man erstere soweit, dass 4 bis 5 ccm derselben 1 ccm Salpeterlösung, oder 0,001 N^2O^5 entsprechen. Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, die Indigolösung möglichst schnell zu der unmittelbar zuvor bereiteten Schwefelsäuremischung fliessen zu lassen, ferner

ist es nothwendig, namentlich bei der Einstellung der Indigolösung, wenigstens zwei bis drei Bestimmungen auszuführen, von denen die erste nur zur Orientirung über das ungefähr zu verbrauchende Quantum Indigolösung dient, während der zweite und dritte Versuch, bei denen man gleich mit einem Male nahezu das ganze, zur Hervorrufung der bläulich grünen Färbung erforderliche Quantum unter Umrühren zufliessen lässt und nur die letzten Zehntelcubikcentimeter tropfenweise bis zur dauernden Färbung zugiebt, zur eigentlichen Bestimmung dient.

Das Verhältniss zwischen Salpetersäure und Indigolösung wird dann auf dem Gefässe der letzteren in der Weise notirt, dass man angiebt, wie viel Cubikcentimeter derselben 1 ccm Salpeterlösung = 0,001 N^2O^5 entsprechen. Die Indigolösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Soll nun in einem Wasser die Salpetersäure quantitativ bestimmt werden, so versetzt man 50 ccm des ersteren in einem Becherglase unter Umrühren mit 100 ccm chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure, und lässt dann unter Umrühren zu dieser heissen Mischung Indigolösung bis zur dauernd grünen Färbung zufliessen. Auch hier sind, wie oben erörtert, wenigstens zwei Bestimmungen auszuführen. Bei der einen Bestimmung ermittelt man möglichst annähernd die Menge der zu verbrauchenden Indigolösung, setzt diese dann bei der zweiten Bestimmung auf einmal zu der heissen Schwefelsäuremischung zu, und lässt schliesslich nur die letzten Zehntelcubikcentimeter tropfenweise bis zur dauernden Färbung zufliessen.

Stellt sich bei der quantitativen Bestimmung heraus, dass die angewandten 50 ccm Wasser mehr als 5 bis 6 mg N^2O^5 enthalten, so ist von demselben entsprechend weniger zur Untersuchung zu verwenden, und dieses Quantum dann mit reinem destillirtem Wasser bis auf 50 ccm zu verdünnen.

Die Berechnung der Resultate ist sehr einfach. Hat man auf 50 ccm Wasser z. B. 8 ccm Indigolösung, von der 4,7 ccm = 0,001 N^2O^5 sind, gebraucht, so findet man die denselben entsprechende Salpetersäuremenge nach dem Ansatze:

$$4{,}7 : 0{,}001 = 8 : x; \quad x = 0{,}001702\ N^2O^5$$

50 ccm des Wassers enthalten also 0,001702 N^2O^5

1000 ccm = 0,03404 N^2O^5

Die nach der vorstehenden Bestimmungsmethode ermittelten Werthe sind ungenaue, wenn das zu prüfende Wasser sehr beträchtliche Mengen von leicht oxydirbaren organischen Substanzen enthält. Der nachtheilige Einfluss der letzteren lässt sich meist nahezu durch vorherige Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung beseitigen. Zu diesem Behufe versetze man 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit $\frac{1}{2}$ ccm reiner Natronlauge und erhitze mit einer überschüssigen Menge von obiger Kaliumpermanganatlösung 10 Minuten lang zum Kochen. Nach dem Erkalten der noch roth gefärbten Mischung auf 80 bis 90° säuere man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, füge hierauf Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung zu und titrire schliesslich mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung (s. S. 131). Die gesammte Flüssigkeit werde nach dem Erkalten bis auf 200 ccm verdünnt und hiervon 50 ccm, entsprechend 25 ccm des ursprünglichen Wassers, zur Bestimmung der Salpetersäure angewendet.

Die Bestimmungsmethode der Salpetersäure von Marx hat durch Mayrhofer eine zweckmässige, den Verbrauch von concentrirter reiner Schwefelsäure sehr vermindernde Modification erfahren. Behufs Ausführung letzterer Bestimmungsmethode sind erforderlich:

a. Eine Lösung von 0,0962 g reinen, getrockneten Kaliumnitrats auf 1 l Wasser; 5 ccm derselben entsprechen 0,0003 g HNO^3 oder 0,000257 g N^2O^5.

b. Eine Indigolösung, von der 5 ccm 5 ccm obiger Salpeterlösung = 0,000257 g N^2O^5 entsprechen. Zur Herstellung einer derartigen Indigolösung wird reines Indigblau (Indigotin) mit der 20- bis 30fachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure innig verrieben, das Gemenge 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann in Wasser gegossen (auf 1 g Indigblau $1^1/_2$ l Wasser) und die Mischung nach dem Absetzen filtrirt. Die auf diese Weise gewonnene Lösung ist noch so weit mit Wasser zu verdünnen, dass 5 ccm derselben 5 ccm obiger Salpeterlösung, nach Zusatz von 5 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure, dauernd blass blaugrün färben (s. unten).

Ausführung der Titration.

Die Titration wird am besten in kleinen Glaskölbchen von 25 bis 30 ccm Inhalt in der Weise ausgeführt, dass man zu dem Gemische von 5 ccm Wasser und 5 ccm reiner, concentrirter H^2SO^4 sofort im raschen, jedoch noch tropfenweisen Strahle die Indigolösung aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umschwenken zufliessen lässt. Es ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Ueberschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. Da bei Wässern, die sehr reich an Salpetersäure sind, durch die grössere Menge der zuzuführenden Indigolösung eine Temperaturerniedrigung der Mischung eintritt, so ist es nöthig, das Ende der Reaction durch Erwärmen der Mischung zu unterstützen. In letzterem Falle (bei salpetersäurereichen Wässern) ist es indessen zweckmässiger, das zu untersuchende Wasser so weit mit destillirtem Wasser zu verdünnen, dass auf 5 ccm des verdünnten Wassers annähernd 5 ccm Indigolösung verbraucht werden.

Bei Wässern, die sehr arm an Salpetersäure sind, muss man die Indigolösung nur sehr langsam zufliessen lassen.

In jedem Falle ist auch die Mayrhofer'sche Methode, ebenso wie die von Marx, mehrmals zu wiederholen, um sich von der Uebereinstimmung der gewonnenen Resultate zu überzeugen.

Da 1 ccm obiger Indigolösung 0,00006 g NHO^3 = 0,0000514 g N^2O^5 entspricht, so lässt sich die Menge der Salpetersäure, welche in dem angewendeten Quantum des zu untersuchenden Wassers enthalten ist, leicht berechnen.

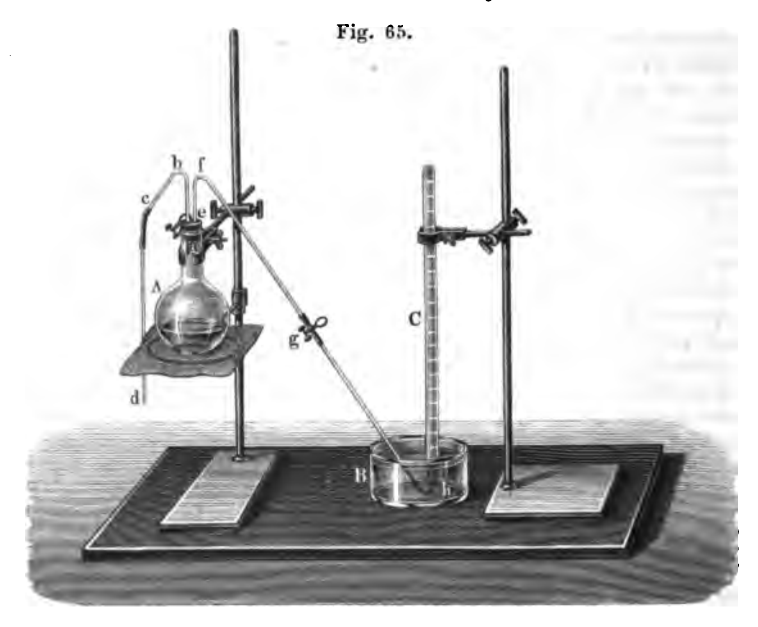
Genauer als mittelst der Indigomethode lässt sich die Salpetersäure, namentlich bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von organischer Substanz, mittelst des von F. Schulze angegebenen, von F. Tiemann modificirten Verfahrens bei einiger Uebung bestimmen. Letztere Methode beruht auf einer Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung zu Stickoxydgas, dessen Messung und Gewichtsbestimmung:

$2HNO^3$	+ $6FeCl^2$	+ $6HCl$	= $2NO$	+ $3Fe^2Cl^6$	+ $4H^2O$
Salpetersäure	Eisenchlorür	Chlorwasserstoff	Stickoxyd	Eisenchlorid	Wasser

Zur Ausführung dieser Bestimmung werden 100 bis 300 ccm des zu untersuchenden Wassers (unter Umständen auch mehr) in einer Schale bis auf circa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit dem etwa ausgeschiedenen Calciumcarbonat, unter Nachspülen mit wenig Wasser, in ein etwa 150 ccm fassendes Kölbchen *A* (Fig. 65 a. f. S.) gebracht. Letzteres ist alsdann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen zu verschliessen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Glasröhren *abc* und *efg* befinden. Die erste ist bei *g* zu

einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Stopfen hervor, während die zweite *efg* genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. Diese beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch sehr gut schliessende Kautschukschläuche mit den Glasröhren *cd* und *gh* verbunden und an diesen

Fig. 65.



Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *gh* ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit 10 procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $^1/_{10}$ ccm getheilte, möglichst enge Messröhre, die mit ausgekochter Natronlauge gefüllt ist.

Das eingedampfte Wasser wird hierauf in dem Kölbchen *A* bei offenen Röhren noch weiter eingedampft und gegen Ende der Operation das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh* in die Natronlauge derartig eingetaucht, dass die Wasserdämpfe theilweise noch durch dasselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen; war die Luft durch das Kochen bereits vollständig aus dem Rohre entfernt, so steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Im letzteren Falle schliesst man den Quetschhahn bei *g* und lässt die Wasserdämpfe durch *abcd* noch so lange entweichen, bis nur noch etwa 10 ccm Flüssigkeit in dem Kölbchen enthalten sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst gleichzeitig den Quetschhahn bei *c* und spritzt die Röhre *cd* voll Wasser. Die etwa in dem Kautschukschlauche *c* zurückgebliebenen Luftbläschen sind durch Drücken mit den Fingern sorgfältig zu entfernen. Hierauf schiebt man die Messröhre *C* so über das untere Ende des Rohres *efgh*, dass letzteres 2 bis 3 cm weit in jene hineinragt. Sobald die Schläuche bei *c* und *g* durch den äusseren Luftdruck zusammengepresst werden, giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas und füllt ein zweites Becherglas mit concentrirter Salzsäure. Alsdann taucht

man das Rohr *cd* zunächst in die Eisenchlorürlösung und lässt davon 15 bis 20 ccm durch Oeffnen des Quetschhahns bei *c* in den Kolben *A* hineinfliessen, taucht hierauf das Rohr *cd* in die Salzsäure und lässt zweimal davon in geringer Menge nachsteigen, so dass alle Eisenchlorürlösung aus *abcd* entfernt wird. Man erwärmt alsdann das Kölbchen *A*, ohne die Quetschhähne zu öffnen, zunächst gelinde, bis sich die Kautschukschläuche bei *c* und *g* etwas aufblähen, ersetzt hierauf den Quetschhahn bei *g* durch den Druck der Finger und lässt, sobald der Gasdruck stärker wird, das entwickelte Stickoxydgas nach dem Messrohre *C* übersteigen. Vermehrt sich nach stärkerem Erhitzen und lebhaftem Kochen der in dem Kolben *A* befindlichen Flüssigkeit das Gasvolum in *C* nicht mehr, so entfernt man das Rohr *gh* aus der Messröhre und bringt letztere in einen mit Wasser von 15 bis 18° C. gefüllten grossen Cylinder. Nach 30 Minuten zieht man das Messrohr so weit aus dem Wasser heraus, dass das Niveau des Wassers innerhalb und ausserhalb desselben gleich ist, liest alsdann das Volum des Stickoxydgases ab, reducirt es unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers, des Barometerstandes und der Tension des Wasserdampfes auf trockenes Gas von 0° und 760 mm Barometerstand (vergl. S. 110) und berechnet hieraus die Menge Salpetersäure (N^2O^5), welche in der angewendeten Wassermenge enthalten war. 1 ccm Stickoxydgas wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,343 mg oder 0,001343 g; da nun 2 Mol. NO (60 Thle.) 1 Mol. N^2O^5 (108 Thln.) entsprechen, so entspricht 1 ccm Stickoxydgases von 0° und 760 mm Barometerstand 2,417 mg oder 0,002417 g Salpetersäure (N^2O^5):

$$60 : 108 = 0{,}001343 : x; \quad x = 0{,}002417.$$

4) **Chlor.** Die quantitative Bestimmung des Chlors kann sowohl auf gewichtsanalytischem, als auch auf maassanalytischem Wege ausgeführt werden.

a. **Gewichtsanalytisch.** Diese Bestimmungsmethode beruht auf der Fällbarkeit der löslichen Chlorverbindungen in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat in Gestalt von Chlorsilber, z. B.:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO^3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO^3}$$

Je nach der Menge des vorhandenen Chlors werden 500 bis 1000 ccm Wasser in einem Becherglase, ohne vorheriges Eindampfen, mit Salpetersäure angesäuert und mit so viel Silbernitratlösung versetzt, als noch eine Fällung von Chlorsilber eintritt. Letzteres werde nach dem vollständigen Absetzen auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Opalisirung mehr zu bemerken ist, und getrocknet. Das getrocknete Chlorsilber ist sodann möglichst vollständig von dem Filter abzulösen, in einen gewogenen **Porcellantiegel** zu bringen und vereint mit der durch Verbrennen des Filters auf dem Tiegeldeckel oder in einer Platinspirale erhaltenen Filterasche mit zwei bis drei Tropfen Salzsäure und eben so viel Salpetersäure zu durchfeuchten, um das theilweise durch die Einwirkung des Lichtes reducirte Chlorsilber vollständig wieder in Chlorsilber überzuführen. Nachdem die überschüssige Säure durch vorsichtiges Erhitzen verjagt und sodann das Chlorsilber bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt worden ist, wird dasselbe nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Berechnung des Chlors ergiebt sich leicht nach folgendem Ansatze: Angenommen, 1000 ccm Wasser haben nach Abzug der Filterasche 0,35 Chlorsilber ergeben, so verhält sich:

$$\underset{143{,}5}{AgCl} : \underset{35{,}5}{Cl} = 0{,}35 : x; \quad x = 0{,}0865\ Cl$$

b. Maassanalytisch. Die Bestimmung des gebundenen Chlors in neutraler Lösung nach Mohr, beruht auf der Eigenschaft einer Auflösung von Silbernitrat, bei Gegenwart von Kaliumchromat zunächst alle Chlorverbindungen als Chlorsilber abzuscheiden, und erst nachdem die letzte Spur davon gefällt ist, rothes, durch die Färbung erkennbares Silberchromat zu bilden:

$NaCl$	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$NaNO^3$
Chlornatrium		Silbernitrat		Chlorsilber		Natriumnitrat
K^2CrO^4	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2CrO^4	+	$2KNO^3$
Kaliumchromat		Silbernitrat		Silberchromat		Kaliumnitrat

Zur Ausführung dieser Bestimmung sind an Lösungen erforderlich:

α) Eine Auflösung von 17 g reinsten Silbernitrats in destillirtem Wasser zu 1 Liter (vor Licht geschützt aufzubewahren). Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,00355 g Chlor (Cl); da nach der Gleichung:

$NaCl$	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$NaNO^3$
58,5		170				
(35,5 Cl)						

170 Thle. Silbernitrat 35,5 Thln. Chlor entsprechen, so sind:

$$17{,}0\ AgNO^3 = 3{,}55\ Cl$$
$$\text{oder } 1000\ \text{ccm Lösung} = 3{,}55\ g\ Cl$$
$$\text{oder } 1\ \text{ccm Silberlösung} = 0{,}00355\ g\ \text{Chlor.}$$

β) Eine Lösung von chlorfreiem Kaliumchromat, ungefähr im Verhältnisse 1 : 10 bereitet.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 200 bis 500 ccm des betreffenden Wassers in einem Becherglase mit einigen Tropfen der Kaliumchromatlösung versetzt (bis zur schwach gelblichen Färbung), und sodann aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange von der Silberlösung zufliessen gelassen, bis eine bleibende röthliche Färbung eintritt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist alsdann nur mit 0,00355 zu multipliciren, um die entsprechende Menge Chlor zu erhalten.

Angenommen, es seien 500 ccm Wasser zur Untersuchung angewandt, zur Titration aber 6 ccm Silberlösung verbraucht, so ergiebt sich 6 × 0,00355 = 0,02130 Chlor, in 1000 ccm Wasser also 0,0426 g Chlor.

5) Schwefelsäure. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht auf gewichtsanalytischem Wege in Gestalt vom Baryumsulfat, und zwar durch Fällung mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung:

$CaSO^4$	+	$BaCl^2$	=	$CaCl^2$	+	$BaSO^4$
Calciumsulfat		Chlorbaryum		Chlorcalcium		Baryumsulfat

Zu diesem Behufe werden 500 bis 1000 ccm Wasser entweder unmittelbar, oder nachdem sie durch Eindampfen auf ein kleineres Volum gebracht sind, mit Salzsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und dann mit Chlorbaryumlösung im geringen Ueberschusse versetzt. Nach dem vollständigen Absetzen ist die klare Flüssigkeit, möglichst ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte zu giessen, der Niederschlag dann im Becherglase noch zwei- bis dreimal mit kochendem Wasser anzurühren, schliesslich auf dem nämlichen Filter zu sammeln und so lange mit kochendem Wasser zu waschen, bis im Filtrate Silbernitratlösung keine Opalisirung mehr hervorruft. Das getrocknete Baryumsulfat ist sodann in einen gewogenen Tiegel zu bringen, im Verein mit dem in der Platinspirale verbrannten Filter zu glühen und zu wägen.

Die Menge Schwefelsäure ergiebt sich, angenommen, es seien aus 500 ccm Wasser 0,210 $BaSO^4$ erhalten, nach dem Ansatze:

$$\underset{233}{BaSO^4} : \underset{80}{SO^3} = 0{,}21 : x; \quad x = 0{,}0721\ SO^3$$

1000 ccm Wasser enthalten also 0,1442 g SO^3.

6) Härte. Die Härte eines Wassers wird bedingt durch die Menge der in demselben gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, indem dieselben die Eigenschaft besitzen, beim Zusammenbringen mit Seifenlösungen Niederschläge von unlöslichen Calcium- und Magnesiumseifen zu bilden. Es wird daher die Wirkung der Seifenlösung erst dann zur Geltung kommen, d. h. das Wasser nach dem Schütteln damit einen dichten Schaum bilden, nachdem durch die Seife die Calcium- und Magnesiumsalze vollständig ausgefällt sind. Die Härte eines Wassers ist somit direct proportional der Menge der darin vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze und deren Menge wieder proportional dem zur Schaumbildung erforderlichen Volum Seifenlösung (bei geeigneter Verdünnung). Die Menge der Calcium- und Magnesiumsalze muss sich daher annähernd genau mit einer Seifenlösung bestimmen lassen, die man auf eine Lösung dieser Salze von bekanntem Gehalte eingestellt hat. Die Härte wird bemessen nach sogenannten Härtegraden, wobei die Magnesiumsalze in Rücksicht auf die geringe Verschiedenheit der Atomgewichte einfach mit als Calciumverbindungen in Rechnung gezogen werden. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Thle. Calciumoxyd (CaO) in 100 000 Thln. Wasser, ein französischer Härtegrad = 1 Thle. Calciumcarbonat ($CaCO^3$) in 100 000 Thln. Wasser, ein englischer Härtegrad = 1 Thle. Calciumcarbonat ($CaCO^3$) in 70 000 Thln. (1 Gallone) Wasser.

Deutsch. H.-G.		Franz. H.-G.		Engl. H.-G.
1 CaO — 100 000 H^2O		1 $CaCO^3$ — 100 000 H^2O		1 $CaCO^3$ — 70 000 H^2O
0,56 D. H.-G.	=	1 F. H.-G.	=	0,7 E. H.-G.

Zur Härtebestimmung nach Wilson, nach dessen Methode die Calcium- und Magnesiumsalze behufs Erzielung genauerer Resultate erst durch Natriumcarbonatlösung in kohlensaure Verbindungen übergeführt werden, sind folgende Lösungen erforderlich:

a. Eine Kalklösung von bekanntem Gehalte, zu bereiten durch Auflösen von 0,215 g reinen, getrockneten Calciumcarbonats in einer genügenden Menge Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit destillirtem Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu 1000 ccm. Da nach der Gleichung:

$CaCO^3$	:	CaO
Calciumcarbonat		Calciumoxyd
(100)		(56)

$$100 : 56 = 0{,}215 : x; \quad x = 0{,}120$$

die angewandten 0,215 g Calciumcarbonat 0,120 g Calciumoxyd entsprechen, so enthalten:

1000 ccm Kalklösung 0,120 CaO
100 ccm " 0,012 CaO

b) Eine kalt gesättigte Lösung von Natriumcarbonat (1 Thl. auf circa $1\frac{1}{2}$ Thle. Wasser).

c. Eine alkoholische Seifenlösung, dargestellt aus 10 g gut getrockneter Natronölseife (*Sapo medicatus* oder *Sapo venetus*) in 1 l Alkohol von 86 Proc.

Von der so erhaltenen filtrirten Lösung sind 200 Gew.-Thle. mit 150 Gew.-Thln. Wasser und 130 Gew.-Thln. Alkohol von 48 Proc. zu verdünnen, und diese Flüssigkeit dann gegen obige Kalklösung einzustellen. Zu diesem Behufe werden 100 ccm der Kalklösung in eine mit Glasstopfen verschliessbare 300 bis 400 ccm fassende Flasche gebracht, dazu 4 ccm jener kalt gesättigten Natriumcarbonatlösung gesetzt, und dann sofort aus einer Bürette so viel Seifenlösung zugelassen, bis nach kräftigem Umschütteln ein fünf Minuten lang stehenbleibender, 1 cm hoher, dichter Schaum entsteht. Zum besseren Erkennen des zu erzielenden normalen Seifenschaumes empfiehlt es sich, in einer zweiten Flasche von gleicher Grösse 100 ccm destillirten Wassers zum Vergleich mit 4 ccm Natriumcarbonatlösung und 1 ccm Seifenlösung zu schütteln. Zur Erzielung übereinstimmender Resultate ist es ferner erforderlich, dass das zur Schaumbildung nöthige Quantum Seifenlösung unmittelbar nach Zusatz der Natriumcarbonatlösung möglichst rasch zugesetzt werde, da anderenfalls durch die allmälig eintretende Ausscheidung des gebildeten Calcium- und Magnesiumcarbonats die Härtebestimmung zu einer ungenauen gemacht wird.

Man liest die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter an der Bürette ab und verdünnt danach das Gesammtquantum der Seifenlösung so weit mit Alkohol von 48 Proc., dass 36 ccm dieser verdünnten Lösung mit jenen 100 ccm Kalklösung Schaum geben. Also:

36 ccm Seifenlösung = 100 ccm Kalklösung = 0,012 CaO
3 „ „ = 8,33 „ „ = 0,001 CaO

3 ccm der verdünnten Seifenlösung entsprechen somit 0,001 g CaO in 100 ccm oder 1 Thl. CaO in 100000 Thln. Wasser = 1 deutschen Härtegrade.

Soll mit der in der angegebenen Weise eingestellten Seifenlösung die Härte eines Wassers bestimmt werden, so sind 100 ccm des letzteren (frisch geschöpft) ebenfalls in einer Flasche mit 4 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung, und dann unmittelbar mit soviel Seifenlösung zu versetzen, bis nach dem Schütteln ein bleibender Schaum entsteht. Je 3 ccm der verbrauchten Seifenlösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrade, d. h. 1 Thle. CaO in 100000 Thln. Wasser. Wären also 30 ccm Seifenlösung verbraucht worden, so läge ein Wasser von $\frac{30}{3} = 10$ Härtegraden vor.

Da die Menge der Seifenlösung nur innerhalb gewisser Grenzen dem Kalkgehalte proportional ist, so hat man von solchem Wasser, bei dem mehr als 36 ccm Seifenlösung zur Schaumbildung erforderlich sind, entweder verhältnissmässig weniger für die Probe zu verwenden, oder man hat es zuvor mit reinem Wasser entsprechend zu verdünnen.

Behufs genauer Ermittelung der Menge der Calcium- und Magnesiumsalze, welche in dem zu untersuchenden Wasser enthalten sind, ist es erforderlich, dieselben auf gewichtsanalytischem Wege quantitativ zu bestimmen (s. quantitative Bestimmung des Calciums und des Magnesiums). Zu diesem Zwecke scheide man aus 500 bis 1000 ccm frisch geschöpften Wassers zunächst das Calcium als Calciumoxalat aus und bestimme dann im Filtrate das Magnesium. Die Summe des Calcium- und Magnesiumoxyds, CaO + MgO, übersteige 0,18 g pro Liter nicht.

Als Gesammthärte oder absolute Härte bezeichnet man die bei der Prüfung des frisch geschöpften Wassers sich ergebende Härte, als permanente oder bleibende Härte die des gekochten Wassers. Die Differenz zwischen diesen beiden Härten ist die temporäre oder vorübergehende Härte. Durch Kochen wird die Härte des Wassers vermindert, da der hierdurch be-

dingte Verlust an freier und halbgebundener Kohlensäure eine Ausscheidung des als Bicarbonat gelösten Calcium- und Magnesiumcarbonats verursacht.

7) Ammoniak. Obschon im Allgemeinen die qualitative Prüfung auf Ammoniak und Ammoniaksalze für die Beurtheilung eines Trinkwassers ausreichend ist, so kann es doch bisweilen von Interesse sein, wenigstens annähernd den Gehalt daran auch quantitativ zu bestimmen. Es geschieht dies colorimetrisch in folgender Weise:

Ausser dem Nessler'schen Reagens (s. S. 126) ist hierzu noch eine sehr verdünnte Lösung von Chlorammonium, 0,157 g in 1 l destillirten Wassers, erforderlich. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,05 mg freien Ammoniaks (NH^3), da nach der Gleichung:

$$\underset{53,5}{NH^4Cl} : \underset{17}{NH^3} = 0,157 : x; \quad x = 0,05\,NH^3$$

1000 ccm 0,05 g NH^3, mithin 1 ccm 0,00005 g oder 0,05 mg NH^3 enthalten.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm des betreffenden Wassers mit 2 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung und 1 ccm Natronlauge versetzt und hiervon, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, 100 ccm in einem farblosen Cylinder von 3 bis 5 cm Weite mit 1 ccm Nessler'schem Reagens gemischt. Je 100 ccm ammoniakfreien destillirten Wassers werden dann in Cylindern derselben Weite zunächst mit

0,2 ccm Chlorammoniumlösung = 0,01 mg NH^3
0,5 „ „ = 0,025 „ NH^3
1,0 „ „ = 0,05 „ NH^3
2,0 „ „ = 0,1 „ NH^3

und dann je mit 1 ccm Nessler'schem Reagens versetzt. Die in diesen vier Cylindern zu beobachtende Gelbfärbung wird dann mit der Färbung verglichen, welche in dem zu untersuchenden Wasser entstanden ist, und so wenigstens annähernd ermittelt, mit welchem Ammoniakgehalte dieselbe übereinstimmt. Es wird sich empfehlen, die Cylinder auf ein Blatt weisses Papier zu setzen und gegen dasselbe die Färbungen zu betrachten.

Diese Bestimmung ist jedoch nur für Ammoniakmengen, welche zwischen 0,005 und 0,1 mg NH^3 liegen, brauchbar. Ist in dem zu untersuchenden Wasser mehr Ammoniak vorhanden, die Färbung also intensiver als die des chlorammoniumreichsten Probecylinders, so ist das betreffende Wasser noch mit $^1/_4$, $^1/_2$, oder dem gleichen Volum destillirten, ammoniakfreien Wassers zuvor zu verdünnen.

8. Salpetrige Säure. Mit der Bestimmung der salpetrigsauren Salze verhält es sich ähnlich wie mit der des Ammoniaks. Auch hier genügt der qualitative Nachweis unter Angabe der Zeit, nach deren Verlaufe eine deutliche Blaufärbung bei Anwendung von Jodkaliumstärkekleister, oder Gelbfärbung bei Benutzung von Metadiamidobenzollösung zu bemerken war, und zwar ob sofort, oder erst nach 5, 10, 15, 30, 45 Minuten oder nach einer Stunde. Sollte eine annähernde Schätzung der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure bewirkt werden, so könnte dies ähnlich geschehen wie bei der Bestimmung des Ammoniaks, unter Benutzung einer sehr verdünnten Lösung von reinem Kaliumnitrit, vielleicht 0,022 g auf 1000 ccm, wovon jedes Cubikcentimeter 0,01 mg oder 0,00001 g Salpetrigsäureanhydrid (N^2O^3) enthalten würde. Es würden dann 100 ccm von dem zu prüfenden Wasser in einem Cylinder mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und 2 ccm Jodkaliumstärkekleister resp. 2 ccm Metadiamidobenzollösung (s. S. 128) zu versetzen und die entstehende Färbung,

unter Berücksichtigung der Zeit, zu vergleichen sein mit derjenigen eines reinen Wassers, dem je 0,2, 0,5, 1,0 und 2 ccm jener Kaliumnitritlösung und eine gleiche Menge obiger Reagentien zugefügt ist.

9) Schwefelwasserstoff. Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auf maassanalytischem Wege beruht auf der Wechselwirkung, welche einestheils zwischen Jod und Schwefelwasserstoff, anderentheils zwischen Jod und Natriumthiosulfat nach folgenden Gleichungen stattfindet:

H^2S	+	J^2	=	2 HJ	+	S
Schwefelwasserstoff		Jod		Jodwasserstoff		Schwefel
(34)		(254)				

J^2	+	$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	2 NaJ	+	$Na^2S^4O^6$	+	$10H^2O$
Jod		Natriumthiosulfat		Jodnatrium		Natrium-tetrathionat		Wasser
(254)		(496)						

Wird daher zu schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ein abgemessenes Quantum Jodlösung von bekanntem Gehalte gesetzt, so wird ein Theil des Jods in Jodwasserstoff verwandelt; das unzersetzt gebliebene Jod kann alsdann durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt und aus der Differenz die durch den Schwefelwasserstoff zersetzte Jodmenge, bezüglich die Menge des Schwefelwasserstoffs selbst, durch Rechnung leicht ermittelt werden.

An Lösungen sind hierzu erforderlich:

a) Eine wässerige Lösung von 2,48 g reinen, zerriebenen und zwischen Fliesspapier gepressten Natriumthiosulfats zu 1 Liter.

b) Eine Jodlösung, bereitet aus 1,3 bis 1,4 g trockenen reinen Jods und 5 g Jodkalium in 10 g Wasser, schliesslich verdünnt auf 1 Liter.

Da das Jod immer Spuren von Verunreinigungen enthält, so ist die Lösung desselben vorher noch gegen die des Natriumthiosulfats derartig einzustellen dass 1 ccm der einen Lösung genau 1 ccm der anderen entspricht. Zu diesem Behufe sind 10 ccm Jodlösung mit einer Pipette in ein Becherglas oder in ein Kölbchen abzumessen, mit etwas Wasser zu verdünnen, und dann aus einer Bürette so lange von der Natriumthiosulfatlösung zuzusetzen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die Endreaction ist leichter zu erkennen, wenn man, sobald die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt erscheint, etwas verdünnten Stärkekleister zusetzt. Sind von der Natriumthiosulfatlösung mehr als 10 ccm verbraucht, so ist die Jodlösung zu stark, und daher in dem Grade zu verdünnen, dass den angewandten 10 ccm derselben genau 10 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechen, und somit 1,27 g Jod im Liter enthalten sind; nach obigen Gleichungen setzen sich um:

496 g	$(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	254 g . . . . J	=	34 g	H^2S
248 g	$(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	127 g . . . . J	=	17 g	H^2S
2,48 g	$(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	1,27 g . . . J	=	0,17 g	H^2S
oder 1000 ccm	Lösung	=	1000 ccm Lösung	=	0,17 g	H^2S
1 ccm	„	=	1 ccm „	=	0,00017 g	H^2S

Jedes Cubikcentimeter Jodlösung, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, entspricht somit 0,00017 g des letzteren. Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung werden 100 bis 500 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 10 ccm Jodlösung (oder so viel, dass eine starke Färbung bewirkt wird) versetzt und sodann aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Bürette so viel Natriumthiosulfatlösung zugesetzt, dass die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Auch hier wird es sich empfehlen, gegen Ende etwas Stärkekleister zuzusetzen und das betreffende Gefäss (Kolben oder Becherglas) auf weisses Papier zu stellen. Zieht man die Zahl der zur Rücktitration verbrauchten Cubikcenti-

meter Natriumthiosulfatlösung von den anfänglich zugesetzten Cubikcentimetern Jodlösung ab, so ergiebt die Differenz diejenige Menge Jodlösung, welche durch den vorhandenen H^2S zersetzt war. Da aber 1 ccm Jodlösung = 0,00017 g H^2S ist, so ist nur jene Differenz hiermit zu multipliciren, um zu erfahren, wie viel Schwefelwasserstoff in den angewandten Cubikcentimetern Wasser enthalten war.

Angenommen, es seien z. B. angewandt 200 ccm Wasser, zugesetzt 10 ccm Jodlösung, zur Rücktitration 6,5 ccm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so waren an Jodlösung durch H^2S zersetzt:

$$10 - 6{,}5 \text{ ccm} = 3{,}5 \text{ ccm},$$

es war somit vorhanden $3{,}5 \times 0{,}00017 = 0{,}000595$ g H^2S; 1000 ccm Wasser enthalten also 0,002975 g H^2S.

10) **Freie und halbgebundene Kohlensäure.** Die in dem Trinkwasser vorhandene Kohlensäure findet sich darin theils frei, d. h. ungebunden, in demselben aufgelöst, theils in Gestalt sogenannter lose- oder halbgebundener Kohlensäure, d. h. verwendet, um die kohlensauren Verbindungen des Calciums und Magnesiums, welche an und für sich in Wasser unlöslich sind, in Gestalt von sauren kohlensauren oder sogenannten doppelt kohlensauren Salzen (Bicarbonaten) in Lösung zu halten, und schliesslich fest gebunden an Calcium und Magnesium, in Gestalt von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Um die freie und halbgebundene Kohlensäure — die festgebundene kann aus einem aliquoten Theile des Gesammtrückstandes gewichtsanalytisch bestimmt werden — maassanalytisch zu bestimmen, bedient man sich des gelösten Baryumhydroxyds — Barytwassers —, welches die Eigenschaft besitzt, die Kohlensäure in Gestalt von unlöslichem Baryumcarbonat zu binden:

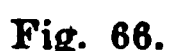




Fig. 66.

$$\underset{\substack{\text{Baryumhydroxyd}\\(171)}}{Ba(OH)^2} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure}\\(44)}}{CO^2} = \underset{\text{Baryumcarbonat}}{BaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Kennt man so einestheils den Gehalt eines solchen Barytwassers an $Ba(OH)^2$, andererseits das Sättigungsverhältniss desselben zu einer titrirten Säure, so kann man den dem betreffenden Wasser zugesetzten Ueberschuss an Barytwasser, d. h. das durch die Kohlensäure nicht veränderte Quantum desselben, leicht durch Rücktitration mit jener Säure finden, und so aus der Differenz die Menge der Kohlensäure berechnen.

An Lösungen sind hierzu erforderlich:

a) Eine Lösung von circa 25 g krystallisirten Baryumhydroxyds $[Ba(OH)^2 + 8H^2O]$ in einem Liter Wasser, welche nach der Filtration in einer ge-

eigneten, mit Kalirohr [1]) versehenen Flasche, die man auf erhöhtem Postamente aufstellt, aufbewahrt wird.

b) Eine wässerige Lösung von 8 bis 9 g (die Menge jedoch genau gewogen) krystallisirter reiner Oxalsäure ($C^{2}H^{2}O^{4} + 2\,H^{2}O$) zu einem Liter.

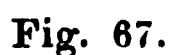
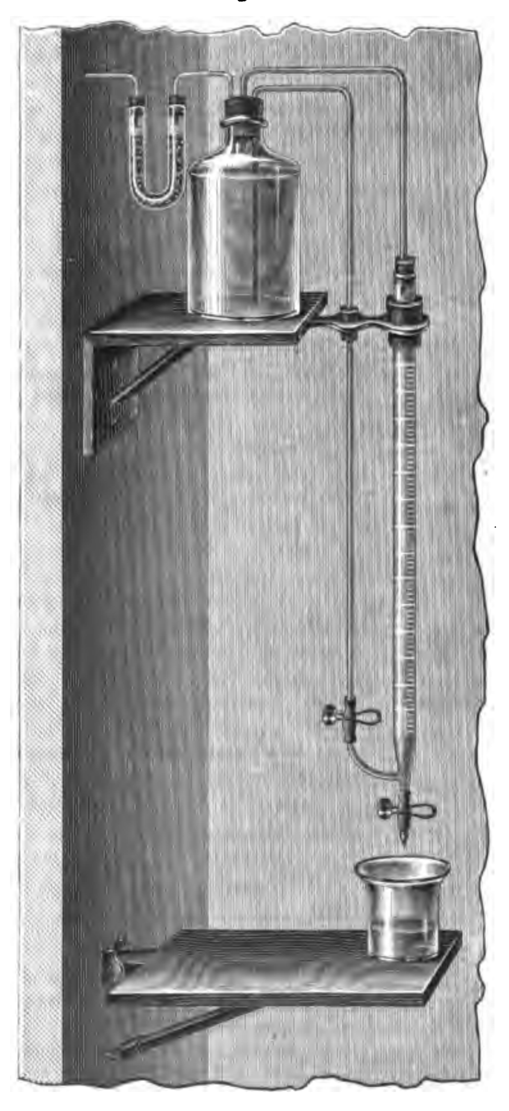


Fig. 67.



Die Oxalsäurelösung, deren Gehalt an Oxalsäure somit bekannt ist, wird zunächst gegen das Barytwasser eingestellt und hierdurch ermittelt, wie viel $Ba(OH)^{2}$ in jedem Cubikcentimeter des letzteren enthalten ist. Die zur Aufnahme des Barytwassers bestimmten (100 ccm fassenden) Büretten sind oben ebenfalls mit einem Kalirohre (Fig. 68) versehen und vermittelst eines langen Kautschukschlauches von unten zu füllen [2]). Zur gegenseitigen Einstellung werden 10 ccm Oxalsäurelösung in einer geräumigen Porcellanschale mit einigen Tropfen einer neutralen Lackmuslösung oder besser mit 3 bis 4 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Rosolsäure, 1 : 100 (s. organ.

---

[1]) Rohr von der durch Fig. 66 oder Fig. 67 illustrirten Form, welches zur Abhaltung der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd oder mit gekörntem Natronkalk gefüllt ist.

[2]) Der lange Kautschukschlauch, mit welchem das Ausflussrohr des Barytwassergefässes zu versehen ist, ist zunächst nach dem Oeffnen des daran befindlichen Quetschhahnes durch Ansaugen mit Barytwasser zu füllen, dann zu schliessen, der Schlauch hierauf an den Bürettenansatz anzumachen und schliesslich der Quetschhahn der Bürette und des Schlauches zu öffnen. Häufig findet auch die durch Fig. 67 illustrirte Vorrichtung zur Aufbewahrung des Barytwassers und zum Füllen der betreffenden Büretten Verwendung.

Theil), versetzt und alsdann aus der Bürette möglichst rasch so viel Barytwasser unter Umrühren zugefügt, bis, bei Anwendung von Lackmus, die Färbung aus Roth in Violett, bei Benutzung von Rosolsäure, aus Blassgelblich in Rosa eben übergeht. Die verbrauchten Cubikcentimeter Barytwasser sind zu notiren und daraus der Gehalt des Barytwassers an Baryumhydroxyd zu berechnen.

Fig. 68.



Angenommen, die Oxalsäurelösung enthalte 8,981 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) im Liter, und 10 ccm davon = 0,08981 g haben zur Neutralisation 9,8 ccm Barytwasser erfordert, so ergiebt sich der Gehalt an Baryumhydroxyd, $Ba(OH)^2$, nach folgenden Gleichungen:

$$(C^2H^2O^4 + 2H^2O) + Ba(OH)^2$$
$$(126) \qquad (171)$$
$$= C^2BaO^4 + 4H^2O$$

$$126 : 171 = 0{,}08981 : x;$$
$$x = 0{,}1219\ Ba(OH)^2$$

Die verbrauchten 9,8 ccm Barytwasser enthalten somit 0,1219 g $Ba(OH)^2$.

Der Gehalt des zur Titration zu verwendenden Barytwassers, der Titer desselben, kann auch mittelst Normalsalzsäure oder einer anderen, dem Gehalte nach genau bekannten Säure ermittelt werden. Letztere Säure kann dann natürlich auch zur Rücktitration des Barytwasserüberschusses an Stelle der Oxalsäurelösung (s. unten) verwendet werden.

Zur eigentlichen Ausführung der Kohlensäurebestimmung werden 100 ccm des zu untersuchenden, frisch geschöpften Wassers in einem verschliessbaren cylindrischen Gefässe mit 8 ccm gesättigter Chlorbaryumlösung — um die schwefelsauren Salze in Chlorverbindungen zu verwandeln —, ferner mit 2 ccm gesättigter Chlorammoniumlösung — um die Magnesiumverbindungen in Lösung zu halten —, sowie mit 40 ccm jenes eingestellten, aus der Bürette abgemessenen Barytwassers gemischt, und die jetzt 150 ccm betragende Flüssigkeit in dem verschlossenen Gefässe so lange der Ruhe überlassen, bis der entstandene Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat. Von der geklärten Flüssigkeit werden sodann 50 ccm vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren mittelst einer Pipette abgehoben, dieselben schnell in ein Kölbchen gebracht, mit einigen Tropfen Lackmus oder besser Rosolsäurelösung versetzt, und so viel

von jener Oxalsäurelösung aus einer Bürette zugesetzt, bis die Färbung aus Blau in Rothviolett, oder aus Roth in Blassgelb übergegangen ist. Aus der Menge der zur Neutralisation verbrauchten Oxalsäure ist alsdann das überschüssige Baryumhydroxyd und hieraus auch die Menge der freien und halbgebundenen Kohlensäure leicht zu berechnen. Denn wird die auf diese Weise ermittelte Menge des Baryumhydroxyds mit 3 multiplicirt, — da ja von 150 ccm obiger Flüssigkeit = 100 ccm des ursprünglichen Wassers, nur $1/3$ = 50 ccm verwendet waren — und dieser Werth von der Gesammtmenge des in den angewendeten 40 ccm Barytwasser überhaupt vorhanden gewesenen Baryumhydroxyds abgezogen, so muss die Differenz diejenige Baryumhydroxydmenge liefern, welche durch die freie und halbgebundene Kohlensäure der angewendeten 100 ccm Wasser als Baryumcarbonat ausgeschieden war, und andererseits sich hieraus auch diese Menge Kohlensäure leicht berechnen lassen. Angenommen, es seien zur Neutralisation jener 50 ccm Flüssigkeit 8 ccm Oxalsäurelösung verbraucht, so würde dies nach folgenden Gleichungen einem Ueberschusse an Baryumhydroxyd von 0,0975 g $Ba(OH)^2$, oder in der ganzen, 150 ccm betragenden Menge, von 3 × 0,0975 = 0,2925 g $Ba(OH)^2$ entsprechen.

1000 ccm Oxalsäurelösung enthalten 8,981 g $(C^2H^2O^4 + 2H^2O)$
8 ccm „ „ 0,071848 g $(C^2H^2O^4 + 2H^2O)$
$(1000 : 8,981 = 8 : x;\quad x = 0,071848)$

Diese 0,071848 g Oxalsäure entsprechen 0,0975 $Ba(OH)^2$, da

$$\begin{array}{lcl} (C^2H^2O^4 + 2H^2O) & : & Ba(OH)^2 \\ 126 & : & 171 = 0,071848 : x;\quad x = 0,0975\ Ba(OH)^2 \end{array}$$

Die in den angewandten 50 ccm Wasser enthaltene, durch die Kohlensäure nicht zersetzte Menge Baryumhydroxyd beträgt hiernach 0,0975, sie muss also in der Gesammtflüssigkeit von 150 ccm betragen 3 × 0,0975 = 0,2925 g $Ba(OH)^2$.

Wie oben ermittelt, enthalten 9,8 ccm Barytwasser 0,1219 g $Ba(OH)^2$, die zur Abscheidung der Kohlensäure angewandten 40 ccm enthielten somit 0,4975 g $Ba(OH)^2$:

$$9,8 : 0,1219 = 40 : x;\quad x = 0,4975.$$

Davon waren nach vorstehender Rechnung 0,2925 g unzersetzt geblieben, es muss also die durch die freie und halbgebundene Kohlensäure als Baryumcarbonat abgeschiedene Menge Baryumhydroxyd 0,4975 — 0,2925 = 0,2050 g betragen.

Hieraus ergiebt sich die freie und halbgebundene Kohlensäure, welche in den angewandten 100 ccm Wasser enthalten war, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} Ba(OH)^2 & : & CO^2 \\ 171 & : & 44 = 0,2050 : x;\quad x = 0,05274 \end{array}$$

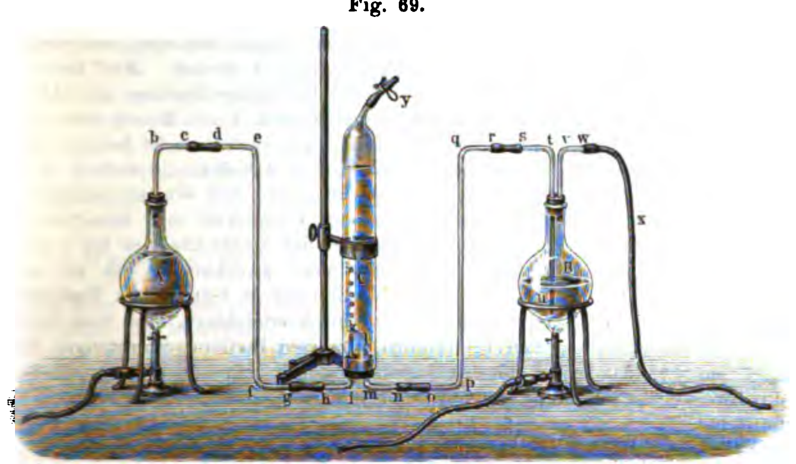
als 0,05274 g CO^2; in 1000 ccm also als = 0,5274 g CO^2.

11) Sauerstoff. Um die Menge des in dem Trinkwasser gelösten freien Sauerstoffs zu ermitteln, treibt man die in dem Wasser gelösten Gase durch Kochen aus, fängt dieselben in geeigneten Maassgefässen auf und bestimmt darin den Gehalt an Sauerstoff auf gasvolumetrischem Wege. Am geeignetsten dient hierzu der von Reichardt empfohlene und von Tiemann und Preusse modificirte Apparat, welcher durch Fig. 69 veranschaulicht wird.

Die beiden auf Dreifüssen stehenden, etwa 1 Liter fassenden Kolben *A* und *B* sind durch Glasröhren mit dem Gassammler *C* verbunden. Letzterer hat einen Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von etwa 300 mm und ist am

oberen Ende zu einer kurzen, engen, gerade gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch *y* verschlossen werden kann. Die untere Oeffnung des Gassammlers ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Oeffnung das Rohr *hik* etwa 80 mm weit in den Gassammler hineinragt, während durch dessen andere Oeffnung das Rohr *lmn* nur wenig über die obere Fläche des Stopfens sich erhebt. Der Kolben *A* ist durch einen einmal durchbohrten, mit Gasentbindungsrohr versehenen Stopfen verschlossen, der Kolben *B* dagegen trägt einen zweimal durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Oeffnung das Rohr *stu* bis circa 10 mm vom Boden des Kolbens eingesenkt ist, während in der anderen Oeffnung das mit einem Kautschukschlauche (*x*) von etwa 1 m Länge in Verbindung stehende Rohr *vw* sich befindet. Der Kautschukschlauch *x* ist mit einem gläsernen Mundstücke zu versehen; ferner ist ein Quetschhahn bereit zu halten, um damit das Kautschukrohr zwischen *c* und *d* nach Belieben schliessen zu können.


Fig. 69.



Soll der in der angegebenen Weise hergerichtete Apparat zu einer Sauerstoffbestimmung vorbereitet werden, so füllt man den Kolben *B* bis über die Hälfte mit ausgekochter, etwa fünfprocentiger Natronlauge, entfernt hierauf den Kolben *A*, indem man die Kautschukverbindung bei *c* abstreift, und treibt durch Einblasen von Luft in den Schlauch *x* die verdünnte Natronlauge aus dem Kolben *B* in den Gassammler *C* und die damit in Verbindung stehenden Röhren über; ist die Luft vollständig daraus verdrängt, so verschliesst man die Kautschukröhren bei *y* und *d* durch Quetschhähne. Der Kolben *A* ist hierauf bis zum Rande mit destillirtem Wasser zu füllen, der Stopfen alsdann aufzusetzen, wodurch Wasser in das Rohr *abc* tritt, und die Verbindung zwischen *bc* und *de* herzustellen. Nach Entfernung des Quetschhahnes bei *d* wird die Natronlauge in dem Kolben *B* zum gelinden, das Wasser in *A* zum starken Sieden erhitzt, um die absorbirte Luft daraus auszutreiben. Die gelösten Gase sammeln sich in Folge dessen allmälig in dem oberen Theile von *C* an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüftung des bei *y* angebrachten Quetschhahnes und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* entfernt. Man hört auf, den Kolben *A* zu erhitzen, sobald eine Ansammlung von Gasen, die bei gelindem Abkühlen beständig bleiben, bei *C* nicht mehr statt hat, setzt dann

zwischen *c* und *d* den Quetschhahn wieder auf, löst die Verbindung mit dem Kolben *A* und entleert letzteren.

Die Ausführung der eigentlichen Bestimmung geschieht in dem derartig vorgerichteten Apparate auf folgende Weise: Man füllt den erkalteten Kolben *A*, dessen Inhalt vorher bestimmt ist, mit dem zu untersuchenden, frisch geschöpften Wasser, setzt den Stopfen auf und drückt denselben so tief ein, dass die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohre *abc* verdrängt wird. Hierauf verbindet man das Rohr *abc* mit *defg*, wobei ein Einschliessen von Luft sorgfältig zu vermeiden ist, entfernt den zwischen *c* und *d* befindlichen Quetschhahn und erhitzt schliesslich das zu untersuchende Wasser zum gelinden Sieden. Das Erhitzen des Kolbens *A* ist so zu reguliren, dass das entwickelte Gemisch von Gasen und Wasserdämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler *C* nie weiter als bis zur Hälfte verdrängt, da man sonst Gefahr läuft, dass Gasbläschen durch die Verbindungsröhren *lmn*, *opqr* in den Kolben *B* übertreten. Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben *A* befindliche Flamme aus. Die im Kolben *A* und in dem Gassammler *C* vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten, und steigt in Folge dessen die Flüssigkeit aus *B* nach *C* und *A* zurück. Man beobachtet alsdann, ob hierbei in dem Kolben *A* eine beständige Gasblase zurückbleibt; sollte dies der Fall sein, so erhitzt man den Kolben *A* von Neuem und wiederholt nach einiger Zeit dieselbe Beobachtung. Die Operation ist beendet, sobald die zurücksteigende heisse Flüssigkeit den Kolben *A* vollständig anfüllt. Hierauf verbindet man mit dem Kautschukschlauche *y* eine mit Wasser gefüllte Gasleitungsröhre und treibt das über der heissen Flüssigkeit in *C* befindliche Gas durch Einblasen von Luft in *x* und Oeffnen des Quetschhahnes bei *y* in ein Eudiometer über. Als solches verwendet man zweckmässig ein mit einem Zweiwegehahn versehenes U-förmiges Eudiometer (s. Luft). Das Transferiren des Gases wird im letzteren Falle noch dadurch erleichtert, dass man das Gas durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus dem Eudiometer ansaugen kann, nachdem man das in der dünnen Gasleitungsröhre befindliche Wasser mit Hülfe des Zweiwegehahns möglichst vollständig (bis auf einen bis zwei Tropfen) entfernt hat.

Die ebenfalls aus dem untersuchten Wasser ausgetriebene freie und halbgebundene Kohlensäure wird durch die Natronlauge des Gassammlers *C* absorbirt, so dass der Rest des Gases gewöhnlich nur aus einem Gemische von Sauerstoff und Stickstoff besteht. Die Menge des vorhandenen Sauerstoffs wird alsdann durch Absorption mittelst alkalischer Pyrogallussäurelösung oder durch Verpuffen mit einem grossen Ueberschusse von Wasserstoff ermittelt (vergl. Luft). Das auf diese Weise gefundene Sauerstoffvolum ist schliesslich unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes noch auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren (vergl. S. 110).

Die in dem Wasser aufgelöste Luft besteht nach Bunsen im Mittel aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff.

Sollen in dem Trinkwasser noch andere Stoffe, wie das Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium etc., bestimmt werden, so sind diese Bestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege zu bewirken, und hierüber die betreffenden Angaben oder die Lehrbücher der quantitativen Analyse zu befragen.

III. Regen- und Schneewasser.

Das Regen- und Schneewasser ist als das reinste der natürlich vorkommenden Wässer zu bezeichnen, da es die kleinsten Mengen fremder Körper gelöst und beigemengt enthält. Dasselbe enthält ausser den in der Atmosphäre vor-

kommenden Gasen — Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff — noch kohlensaures, salpetrigsaures, salpetersaures Ammonium, sowie organische und anorganische Stoffe, welche sich entweder als Gase oder als feiner Staub in der Luft finden. Die Menge dieser Bestandtheile schwankt nach der Jahreszeit und dem Orte, wo der Regen niederfällt. Auch scheinen sich kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2, als constanter Bestandtheil darin vorzufinden.

IV. Flusswasser.

Die Beschaffenheit des in Flüssen und Bächen dahin fliessenden Wassers ist je nach der geologischen Beschaffenheit des Bodens, mit dem dasselbe in Berührung kommt, und je nachdem es aus bewohnten Gegenden Zufluss erleidet oder nicht, eine sehr verschiedene. Ausser darin nur suspendirten Verunreinigungen, wie fein vertheiltem Thon und Sand, welche bei ruhigem Stehen sich als Schlamm absetzen, enthält es die Bestandtheile des Regenwassers und Quellwassers neben grösseren Mengen organischer Stoffe, namentlich unterhalb bewohnter Orte. Der Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen ist im Allgemeinen ein geringerer als in dem als Trinkwasser benutzten Quell- und Brunnenwasser; das Flusswasser wird daher im gewöhnlichen Sprachgebrauche als ein weiches Wasser, das Quell- und Brunnenwasser dagegen als ein hartes Wasser bezeichnet. Ersteres gilt in noch höherem Grade von dem Schnee- und Regenwasser.

V. Meerwasser.

Das Meerwasser hat durch die reichlichen Mengen der darin gelösten Chlorverbindungen des Natriums, Kaliums und Magnesiums im Mittel bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,02484. An festen Bestandtheilen enthält dasselbe circa 3,5 Proc., worunter sich nahezu 2,7 Proc. Chlornatrium, sowie kleinere Mengen von Brom- und Jodverbindungen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle finden. Die Zusammensetzung des Meerwassers ist in den verschiedenen Gegenden eine ziemlich constante; die Binnenmeere, z. B. Ostsee und Schwarzes Meer, zeigen einen geringeren Salzgehalt als das Weltmeer. Unter allen Wässern ist das des Todten Meeres am salzreichsten (22,8 Proc.). Der Atlantische Ocean enthält in 100 Thln. im Mittel: 2,75 $NaCl$; 0,052 $NaBr$; 0,181 K^2SO^4; 0,156 $CaSO^4$; 0,0584 $MgSO^4$; 0,333 $MgCl^2$. Künstliches Meerwasser würde eventuell nach diesen Mengenverhältnissen zu bereiten sein.

VI. Mineralwasser.

Als Mineralwasser bezeichnet man ein Quellwasser, welches solche Mengen von festen und gasförmigen mineralischen Bestandtheilen aufgelöst enthält, dass dieselben merklich auf den Geschmack und auf den menschlichen Organismus einwirken. Hat das zu Tage tretende Mineralwasser eine höhere Temperatur als die Luft, so wird es Thermalwasser, seine Quelle Therme genannt. Teplitz 49°, Vichy 45°, Gastein 47,5°, Wildbad 37,5°, Baden-Baden 67,5°, Wiesbaden 70°, Carlsbad 72 bis 75° etc. Je nach den in den Mineralwässern besonders vorwiegenden Bestandtheilen führen dieselben verschiedene Namen.

Säuerlinge (Sauerbrunnen) sind kalte Wässer, welche arm an festen mineralischen Bestandtheilen, reich dagegen an Kohlensäure sind, die sich durch einen säuerlich prickelnden Geschmack, sowie durch lebhaftes Perlen und Schäumen bemerkbar macht. Sie röthen Lackmuspapier vorübergehend und

trüben Kalkwasser, wenn es im Ueberschusse zugesetzt wird (Selters, Apollinariusbrunnen etc.). Alkalische Säuerlinge enthalten neben freier Kohlensäure grössere Mengen von Natriumbicarbonat (Ems, Fachingen, Vichy etc.), alkalisch muriatische Säuerlinge neben Natriumbicarbonat noch Chlornatrium (Kissingen), alkalisch erdige Säuerlinge neben kohlensauren alkalischen Erden kohlensaure Alkalien (Carlsbad etc.). Salinische Säuerlinge nennt man dieselben, wenn sie grössere Mengen von Natriumsulfat (Marienbad, Eger), Stahl- oder Eisensäuerlinge, wenn sie Ferrocarbonat enthalten (Pyrmont, Franzensbad).

Bitterwässer verdanken ihren bitteren Geschmack einem grösseren Gehalte an Magnesiumsalzen — Magnesiumsulfat, Chlormagnesium — (Friedrichshall, Saidschütz, Püllna etc.).

Schwefelwässer enthalten Schwefelwasserstoff oder leicht zersetzbare Schwefelverbindungen der Alkalien (Aachen, Burtscheid etc.).

Soolwässer oder Salzsoolen enthalten vorzugsweise Chlornatrium, welches aus gehaltreicheren Soolen durch Eindampfen gewonnen wird. Ausser dem Kochsalze enthalten dieselben noch Chlorverbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums, bisweilen auch kleine Mengen von Brom- und Jodverbindungen, Salze, welche namentlich nach dem Ausscheiden des grössten Theiles des Kochsalzes in den Mutterlaugen und in dem daraus durch Eindampfen gewonnenen Mutterlaugensalze sich vorfinden (Halle, Kösen, Kreuznach etc.).

Indifferente Wässer nennt man solche heisse Quellen, welche, trotzdem sie nur sehr kleine Mengen von Salzen und Kohlensäure enthalten, doch zu Heilzwecken verwendet werden (Pfeffers, Ragatz, Gastein etc.).

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Zusammensetzung der wichtigsten natürlichen Mineralwässer. Die bezüglichen, auf 10000 Thle. Wasser berechneten Zahlen (wasserfreier Salze) sind mit Zustimmung des Herrn Verfassers dem umfassenden, höchst empfehlenswerthen Werke: Friedrich Raspe, Heilquellenanalysen, nach Umrechnung der für die Carbonate angegebenen Werthe, entnommen.

Bestandtheile in 10 000 Theilen	Aachener Kaiserquelle	Baden-Baden	Biliner Josephsquelle (Sauerbrunnen)	Bockleter Stahlquelle	Cudowaer Trinkquelle	Driburger Trinkquelle	Elster-Marienquelle	Emser Kessel	Emser König Wilhelm-Felsenquelle	Emser Kränchen	Emser Victoriaquelle	Eger Franzensbrunnen	Eger Salzquelle
NaJ	0,005	—	—	—	—	—	—	0,0003	—	0,0002	—	—	—
$NaBr$	0,036	0,060	—	0,0003	—	—	—	0,0045	—	0,0034	0,003	—	—
Na^2S	0,036	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KCl	—	1,330	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaCl$	26,12	20,10	3,643	11,27	1,207	0,736	18,84	10,20	9,782	9,772	9,553	11,94	11,36
$LiCl$	0,033	0,537	0,125	—	—	0,004	—	0,041	—	0,029	0,01	0,056	0,030
$MgCl^2$	—	0,157	—	3,681	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaCl^2$	—	0,194	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K^2SO^4	1,527	—	2,350	0,225	0,052	0,222	0,174	0,437	0,301	0,368	0,451	—	—
Na^2SO^4	2,834	—	7,192	—	3,079	3,611	29,33	0,136	0,473	0,313	0,169	31,89	28,02
$MgSO^4$	—	—	—	6,861	—	5,987	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO^4$	0,003	2,115	—	—	—	9,690	—	—	—	—	—	—	—
$NaHCO^3$	10,29	—	53,55	—	13,59	—	8,141	23,46	21,31	22,27	22,72	10,72	10,75
$MgCO^3$	0,506	—	1,716	4,470	1,563	—	1,584	1,198	0,944	1,358	1,288	0,872	1,028
$CaCO^3$	1,579	1,193	4,105	4,694	4,970	10,58	1,430	1,525	1,520	1,501	1,470	2,372	1,873
$FeCO^3$	0,095	0,004	0,027	0,879	0,269	0,539	0,456	0,023	0,051	0,017	0,016	0,299	0,091
SiO^2	0,661	1,273	0,434	0,028	0,917	0,293	0,440	0,485	0,590	0,497	0,484	0,616	0,638
Organ. Substanz	0,769	—	—	0,028	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	—	0,003	0,011	—	0,027	0,031	0,109	0,002	—	0,001	0,002	0,052	0,013
NH^4Cl	—	—	—	—	—	0,019	—	0,053	—	0,018	0,047	—	—

Bestandtheile in 10 000 Theilen	Fachingen	Friedrichshaller Bitterwasser	Gastein	Giesshübler Sauerbrunnen	Heilbrunn (Adelheidsquelle)	Homburger Elisabethquelle	Karlsbader Sprudel	Karlsbader Schlossbrunnen		Kissinger Ragoczi	Krankenheiler Jod-Schwefelquelle	Krankenheiler Jod-Sodaquelle	Kreuznacher Elisabethquelle
Na J	—	—	—	—	0,301	0,0003	—	—	Der Karlsbader Mühlbrunnen etc. ist dem Sprudel und dem Schlossbrunnen ähnlich zusammengesetzt.	—	0,015	0,017	0,004
Na Br	0,002	1,276	—	—	0,589	0,032	—	—		0,084	—	—	0,399
H^2S	—	—	—	—	—	—	—	—		—	0,035	0,033	—
K Cl	0,429	—	—	0,172	—	3,463	—	—		—	—	—	1,265
Na Cl	6,209	128,0	0,428	0,075	49,70	98,57	10,22	9,832		58,16	2,966	2,348	94,95
Li Cl	0,052	—	0,027	—	—	0,216	0,141	0,156		0,2	—	0,016	0,098
$MgCl^2$	—	—	—	—	—	7,627	—	—		4,902	—	—	2,314
$CaCl^2$	—	—	—	—	—	6,505	—	—		—	—	—	14,99
K^2SO^4	0,440	1,982	0,135	0,313	0,06	—	1,862	1,930		3,352	0,096	0,116	—
Na^2SO^4	—	0,753	2,072	—	0,086	—	24,05	23,15		—	0,051	0,153	—
$MgSO^4$	—	109,5	0,011	—	—	—	—	—		3,769	—	—	—
$CaSO^4$	—	5,049	—	—	—	0,168	—	—		3,672	—	—	—
$NaHCO^3$	40,22	—	—	13,36	14,73	—	20,84	19,79		—	3,745	4,573	—
$MgCO^3$	3,787	—	0,009	1,40	0,239	0,019	1,665	1,615		—	0,198	0,133	—
$CaCO^3$	4,323	6,333	0,195	2,387	0,453	15,45	3,221	3,38		10,82	0,707	0,494	2,064
$FeCO^3$	0,038	—	0,005	0,027	0,004	0,24	0,03	0,002		0,316	0,002	0,004	0,257
SiO^2	0,255	—	0,496	0,594	0,125	0,263	0,715	0,703		0,129	0,111	0,087	0,409
Organ. Substanz	—	—	—	—	0,060	—	—	—		—	—	—	—
$MnCO^3$	0,063	—	—	0,010	—	0,015	0,002	—		—	0,001	—	0,012
NH^4Cl	0,015	—	—	—	—	0,219	—	—		0,018	—	—	—

Bestandtheile in 10 000 Theilen	Lippspringer Arminiusquelle	Marienbader Ferdinandsbrunnen	Marienbader Kreuzbrunnen	Moritz St.	Neuenahrer Sprudel	Ofener Hunyadi Janos	Püllnaer Bitterwasser	Pyrmonter Stahlquelle	Saidschützer Bitterwasser	Salzbrunn, Oberschlesien	Schwalbacher Adelheidquelle	Selters	Sodener Milchbrunnen
NaJ	—	—	—	—	—	—	—	0,0002	0,052	—	—	—	—
NaBr	—	—	—	0,001	—	—	—	0,0009	—	0,008	—	0,009	0,004
KCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20	1,366
NaCl	3,181	17,71	16,93	0,335	0,9	14,24	26,72	1,589	3,48	1,632	0,036	23,22	24,25
LiCl	—	0,219	0,053	0,009	0,005	—	—	0,01	—	0,094	0,011	0,036	0,006
$MgCl^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaCl^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K^2SO^4	—	0,493	0,522	0,148	0,52	1,329	6,25	0,165	5,335	0,528	0,073	0,435	0,37
Na^2SO^4	5,008	47,31	49,52	3,21	0,701	196,6	128,7	0,417	25,24	4,561	0,136	—	—
$MgSO^4$	3,412	—	—	—	—	194,9	151,6	5,285	149,3	—	—	—	—
$CaSO^4$	7,67	—	—	—	—	1,379	—	7,079	2,295	—	—	—	—
$NaHCO^3$	—	21,89	18,60	2,059	12,26	—	—	—	—	24,33	0,538	14,02	0,199
$MgCO^3$	—	4,637	4,338	1,326	2,87	—	6,247	—	—	3,11	1,458	2,022	2,807
$CaCO^3$	4,561	4,92	5,212	9,042	2,10	8,701	3,495	7,895	7,958	3,044	2,480	3,082	4,593
$FeCO^3$	0,15	0,552	0,326	0,334	0,28	0,021	—	0,559	0,025	0,042	0,316	0,031	0,079
SiO^2	0,058	0,776	0,820	0,534	0,243	0,112	—	0,318	—	0,30	0,327	0,212	0,336
Organ. Substanz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	—	0,137	0,030	0,041	—	—	—	0,044	—	0,007	0,050	0,005	0,033
NH^4Cl	—	0,057	—	0,019	—	—	—	0,021	—	0,005	0,014	0,052	—
$NaNO^3$	—	0,124	—	—	—	—	—	—	37,6	—	0,035	—	—

Bestandtheile in 10 000 Theilen	Spaa, Pouhon	Tarasper Bonifaciusquelle	Tarasper Schwefelquelle	Teplitz, Stahlbad	Vichy, Coelestin	Vichy, Grande Grille	Warmbrunn	Weilbacher Schwefelquelle	Wiesbadener Kochbrunnen	Wildunger Georg-Victorquelle (Stadtbrunnen)	Wildunger Stahlbrunnen	Wildegg	Wittekind
NaJ	—	0,003	—	—	—	—	—	—	Na^3AsO^4: 0,0016	—	—	0,284	—
$NaBr$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	0,130	0,067
H^2S	0,001	—	0,024	—	—	—	—	0,076	—	—	—	—	—
KCl	—	—	0,081	—	—	—	—	0,286	1,458	—	—	0,052	—
$NaCl$	0,54	0,268	0,646	0,659	5,34	5,34	0,67	2,641	63,33	0,065	0,070	104,5	354,5
$LiCl$	—	0,014	—	0,002	—	—	0,006	0,006	0,002	—	—	—	—
$MgCl^2$	—	—	0,051	—	—	—	—	—	2,175	—	—	16,21	7,47
$CaCl^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	4,578	—	—	2,718	3,69
K^2SO^4	0,113	0,715	0,151	0,172	3,012	3,365	0,127	0,378	—	0,109	0,071	—	—
Na^2SO^4	0,140	2,33	—	0,789	0,415	0,141	2,37	—	—	0,686	0,057	—	—
$MgSO^4$	—	—	0,579	—	—	—	—	—	—	—	0,088	—	—
$CaSO^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,902	—	—	18,28	10,04
$NaHCO^3$	0,148	14,21	—	6,402	60,09	57,96	1,799	4,652	—	0,741	—	—	—
$MgCO^3$	0,119	3,516	—	0,133	2,152	1,989	0,003	2,357	—	3,515	1,120	—	—
$CaCO^3$	0,281	20,35	0,998	0,573	3,208	3,014	0,254	2,634	4,304	4,947	0,964	0,759	—
$FeCO^3$	1,424	0,183	0,220	0,005	0,03	0,03	0,002	—	0,058	0,150	0,571	0,082	1,00
SiO^2	0,190	0,148	0,320	0,462	0,600	0,70	0,845	0,145	0,602	0,196	0,110	—	0,30
Organ. Substanz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	0,029	0,015	—	0,002	—	—	—	—	0,006	0,019	0,069	—	—
NH^4Cl	—	0,094	—	—	—	—	0,005	0,053	0,167	0,012	—	0,064	—

Künstliche Mineralwässer. Unter künstlichen Mineralwässern versteht man nach der Reichsverordnung vom Jahre 1880 nicht nur Nachbildungen bestimmter, in der Natur vorkommender Mineralwässer, sondern auch andere künstlich hergestellte Lösungen mineralischer Stoffe in Wasser, welche sich in ihrer äusseren Beschaffenheit als Mineralwässer darstellen, ohne in ihrer chemischen Zusammensetzung einem Mineralwasser zu entsprechen. Auf Lösungen mineralischer Stoffe letzterer Art, welche Substanzen enthalten, die in *Tab. B.* und *C.* der *Pharmac. germ.*, *Ed. II*, aufgeführt sind, findet obige Bestimmung keine Anwendung.

Prüfung. Die künstlichen Mineralwässer seien vollständig klar und farblos, sowie frei von jedem fremdartigen Geruche. Der Abdampfrückstand entspreche sowohl in Quantität als auch in Qualität möglichst dem natürlichen Mineralwasser, als dessen Nachbildung das künstliche gelten soll. Das zu prüfende Wasser sei frei von Blei, Kupfer und Arsen.

Da das künstliche Selters- und Sodawasser unter Anwendung von destillirtem Wasser oder von sehr reinem Brunnenwasser bereitet werden soll, so müssen dieselben ausser obigen Anforderungen auch denen genügen, die man an ein gutes Trinkwasser, bezüglich des Gehaltes an Ammoniak, salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff, leimartiger Substanz, Salpetersäure, organischer Substanz, Chlor, Kalk und Schwefelsäure zu stellen pflegt (s. Trinkwasser).

Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2.

Moleculargewicht: 34.

(In 100 Thln., **H** : 5,88, **O** : 94,12.)

Vorkommen. Das von Thenard im Jahre 1818 entdeckte Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd findet sich in kleinen Mengen in der Atmosphäre und in Folge dessen auch in den atmosphärischen Niederschlägen, Regen und Schnee (0,04 — 1 mg im Liter), nicht dagegen im natürlichen Thau und Reif.

Bildung und Darstellung. Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht in kleiner Menge neben Ozon bei einer Reihe von Oxydationsprocessen, welche sich bei Gegenwart von Wasser vollziehen, so z. B. wenn Phosphor oder fein vertheiltes Zink, Cadmium oder Blei mit Luft und Wasser in Berührung sind, wenn in Aetherdampf bei Gegenwart von Wasser eine glühende Platinspirale eingesenkt wird, wenn Terpentinöl oder andere ätherische Oele bei Gegenwart von Wasser und Licht sich langsam oxydiren. Wasserstoffsuperoxyd wird ferner gebildet bei der Elektrolyse des Wassers, bei der Oxydation von Ammoniak durch Ozon (s. Luft), bei der Einwirkung von Ozon auf wässerige Jodkaliumlösung etc. In grösserer Menge wird es erhalten durch Zersetzung der Superoxyde des Natriums, Kaliums, Baryums, Calciums, Strontiums. Am geeignetsten hierzu ist das Baryumsuperoxyd: BaO^2, bezüglich dessen Hydrat: $BaO^2 + 8H^2O$. Um das Wasserstoffsuperoxyd hieraus darzustellen, leitet man entweder einen starken Strom von Kohlensäureanhydrid in Wasser und trägt fein zerriebenes Baryumsuperoxyd in kleinen Mengen ein:

$$BaO^2 + CO^2 + H^2O = H^2O^2 + BaCO^3$$

BaO^2	CO^2	H^2O	H^2O^2	$BaCO^3$
Baryumsuperoxyd	Kohlensäureanhydrid	Wasser	Wasserstoffsuperoxyd	Baryumcarbonat

oder man zerlegt das Baryumsuperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 5):

BaO^2	+	H^2SO^4	=	H^2O^2	+	$BaSO^4$
Baryum-superoxyd		Schwefelsäure		Wasserstoff-superoxyd		Baryum-sulfat

Behufs Bereitung eines zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd geeigneten Baryumsuperoxydhydrats, trägt man unter sorgfältiger Abkühlung in verdünnte Salzsäure soviel fein zerriebenes, käufliches Baryumsuperoxyd ein, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten, abgekühlten Lösung wird alsdann unter Umrühren soviel Barytwasser zugesetzt, dass ein geringer Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat entsteht, um hiermit gleichzeitig das in dem käuflichen Baryumsuperoxyde stets enthaltene Eisen- und Aluminiumhydroxyd etc. abzuscheiden. Aus der abermals filtrirten Lösung lässt sich alsdann durch weiteren Zusatz von concentrirtem Barytwasser reines Baryumsuperoxydhydrat in glänzenden Blättchen abscheiden. Letztere sind zu sammeln, mit wenig Wasser auszuwaschen und dann noch feucht zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds zu verwenden. Zu diesem Zwecke trägt man dasselbe unter Umrühren in kalte verdünnte Schwefelsäure so lange ein, bis die Mischung nur noch schwach sauer reagirt, und filtrirt alsdann die erzielte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat ab. Sollte es nöthig sein die kleine Menge freier Schwefelsäure, welche die derartig bereitete Lösung noch enthält, zu beseitigen, so könnte dies durch Zusatz von frisch gefälltem Baryumcarbonat oder durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Barytwasser geschehen.

Die Haltbarkeit der Wasserstoffsuperoxydlösung wird durch das Vorhandensein einer geringen Menge einer freien Mineralsäure wesentlich erhöht.

Eigenschaften. Das Wasserstoffsuperoxyd ist bisher im reinen Zustande noch nicht erhalten worden, sondern nur in Gestalt einer sehr concentrirten wässerigen Lösung, welche man als eine syrupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,453 erhält, wenn man eine nach obigen Darstellungsmethoden bereitete verdünnte Lösung dieser Verbindung im Vacuum concentrirt. Ein solches Wasserstoffsuperoxyd erstarrt noch nicht bei — 30°. In Alkohol und in Aether ist dasselbe ebenfalls löslich. Seine Lösung schmeckt herbe und bitter, und erzeugt in concentrirterem Zustande weisse Flecken auf der Haut. Das Wasserstoffsuperoxyd ist sehr leicht zersetzbar; schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es allmälig in Wasser und Sauerstoff, diese Zersetzung findet sogar unter Explosion statt, wenn es rasch auf 100° erwärmt wird. Dieselbe Zersetzung wird mit Heftigkeit bewirkt, wenn man fein vertheilte Metalle — Silber, Gold, Platin etc. — mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung bringt. In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Wasserstoffsuperoxyd die Eigenthümlichkeit, dass es sowohl stark oxydirend, als auch stark reducirend wirkt. So werden z. B. organische Farbstoffe durch Oxydation gebleicht, Schwefelmetalle in Sulfate verwandelt, Chromsäure in Ueberchromsäure, Thalliumoxydul in braunes Thalliumoxyd übergeführt etc. Aus Schwefelwasserstoff scheidet Wasserstoffsuperoxyd Schwefel, aus Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff Chlor und Jod aus. Auf eine neutrale Lösung von Jodkalium wirkt es dagegen nur langsam ein (Unterschied von Ozon, Chlor etc.), fügt man jedoch zu der Lösung einige Tropfen Eisenvitriollösung oder etwas Platinmohr oder Blut, so wird sofort Jod ausgeschieden; das freigewordene Jod ist leicht an der Blaufärbung zu erkennen, welche auf Zusatz von Stärkekleister eintritt. Die reducirende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds macht sich besonders gegenüber einigen leicht zersetzbaren Metalloxyden und Superoxyden bemerkbar. Silber-

oxyd, Goldoxyd, Quecksilberoxyd werden z. B. unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoff zu Metall reducirt, Bleisuperoxyd wird in Bleioxyd, Mangansuperoxyd und Kaliumpermanganat werden bei Gegenwart von Schwefelsäure in Manganoxydulsulfat verwandelt, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt.

Erkennung. Fügt man zu einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd etwas verdünnte Schwefelsäure, etwas Aether und einige Tropfen einer sehr verdünnten Kaliumchromatlösung und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so nimmt dieselbe eine schön blaue Färbung an; bei ruhigem Stehen scheidet sich ferner eine tiefblaue, aus einer Lösung von Ueberchromsäureanhydrid: Cr^2O^7 (?) [1]), in Aether bestehende Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Eine Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelb bis orange. Indigolösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd erst auf Zusatz von Eisenvitriollösung entfärbt, ebenso verdünnte Guajakharzlösung erst nach Zusatz von Eisenvitriol oder von Blut blau gefärbt (Unterschied von Ozon, Chlor etc.). Kaliumpermanganatlösung, mit Schwefelsäure angesäuert, wird durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt; aus einem Gemische sehr verdünnter, möglichst neutraler Lösungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid wird Berlinerblau abgeschieden. Setzt man zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessig, dann einige Tropfen Jodkaliumstärkekleister und hierauf verdünnte Essigsäure, so färbt sich die Mischung blau. Die gleiche Erscheinung tritt sofort ein, sobald man eine möglichst neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit etwas Jodkaliumstärkekleister und mit einer sehr geringen Menge einer verdünnten Lösung von oxydfreiem Eisenvitriol versetzt. Durch die beiden letzten Reactionen lassen sich noch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd (nach Schoene ein Zwanzigmillionstel) nachweisen.

In saurer Lösung lässt sich letztere Eisenvitriolreaction nach Traube derartig modificiren, dass man zu 6 bis 8 ccm einer auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung, dann 1 bis 2 Tropfen (nicht mehr) einer zweiprocentigen Kupfersulfatlösung und zuletzt etwas Eisenvitriollösung ($^1/_2$ procentig) setzt; es tritt alsdann sofort oder nach wenigen Secunden Blaufärbung ein.

Quantitative Bestimmung. Um den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen, säuert man eine abgewogene Menge (5 bis 10 g), nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Schwefelsäure an und fügt unter Umschwenken soviel von einer dem Gehalte nach bekannten Kaliumpermanganatlösung zu, dass eine bleibende Rothfärbung eintritt. Da Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd nach Schoene im Sinne nachstehender Gleichung auf einander einwirken:

$$\underset{(316)}{K^2Mn^2O^8} + \underset{(170)}{5\,H^2O^2} + 3\,H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O + 10\,O,$$

so entspricht 1 Thl. Kaliumpermanganat 0,538 Thln. Wasserstoffsuperoxyd.

Um sehr kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, z. B. in atmosphärischen Niederschlägen, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich einer colorimetrischen Methode. Man stellt sich zu diesem Zwecke Flüssigkeiten her, die im Liter 0,1 bis 1,0 mg H^2O^2 enthalten, indem man eine neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, deren Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat-

---

[1]) Vielleicht auch nur $CrO^3 . H^2O^2$.

lösung festgestellt ist, in entsprechender Weise verdünnt. Von diesen Probeflüssigkeiten versetzt man alsdann in einem Stöpselglase je 25 ccm mit 0,5 ccm einer Jodkaliumlösung von 5 Proc. und ebensoviel sehr verdünnten Stärkekleisters, und lässt das Gemisch 6 Stunden stehen. Hierauf behandelt man 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit genau in der nämlichen Weise und sucht die entstehende Blaufärbung mit der einer der Probeflüssigkeiten zu identificiren (Schoene).

Seiner Constitution nach kann man das Wasserstoffsuperoxyd als eine Verbindung der beiden einwerthigen, im freien Zustande nicht bekannten Gruppen OH, Hydroxylgruppen, betrachten: H — O — O — H.

Verdünnte Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds finden ihrer bleichenden Eigenschaften wegen Anwendung zum Bleichen von Haaren, Federn, Elfenbein etc., zum Reinigen alter Oelgemälde und Kupferstiche, sowie als Schönheitsmittel unter dem Namen „*Golden hair water*“, oder *Auricome*, oder *Eau de fontaine de Jouvence*, um dem Haare eine in der Mitte zwischen Aschgrau und Hochgelb stehende unnatürliche Färbung zu geben.

Gruppe des Schwefels.

Dieser Elementgruppe gehören drei in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnliche, in ihren Verbindungen zwei-, vier- und sechswerthig auftretende Elemente an: Schwefel: S, Selen: Se, Tellur: Te.

Schwefel: S.

Atomgewicht 32, Moleculargewicht 64, zwei-, vier- und sechswerthig.

Geschichtliches. Der Schwefel war bereits im Alterthume bekannt; seine Eigenschaften und die darauf basirenden Verwendungen finden daher schon in den ältesten naturwissenschaftlichen Werken Erwähnung. Die Alchemisten betrachteten den Schwefel als das Princip der Verbrennlichkeit, sowie als den Träger der Verschiedenartigkeit, welche die Metalle in der Farbe und in den sonstigen Eigenschaften zeigen. In der phlogistischen Zeit galt der Schwefel als eine Verbindung einer Säure mit Phlogiston; erst Lavoisier kennzeichnete ihn als ein Element.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich im freien „gediegenen“ Zustande in Gestalt von Krystallen, Körnern, Knollen oder ausgedehnten Lagern besonders in der Nähe ausgestorbener und noch thätiger Vulcane, z. B. in der Romagna, in Sicilien, Spanien, Griechenland, auf Teneriffa, in Armenien, bei Bahara Saphinque am Rothen Meere, in Californien, Süd-Amerika etc. An Sauerstoff, bezüglich an Wasserstoff gebunden kommt er als Schwefligsäureanhydrid: SO^2, und als Schwefelwasserstoff: H^2S, in den vulcanischen Gasen vor. Auf eine Wechsel-

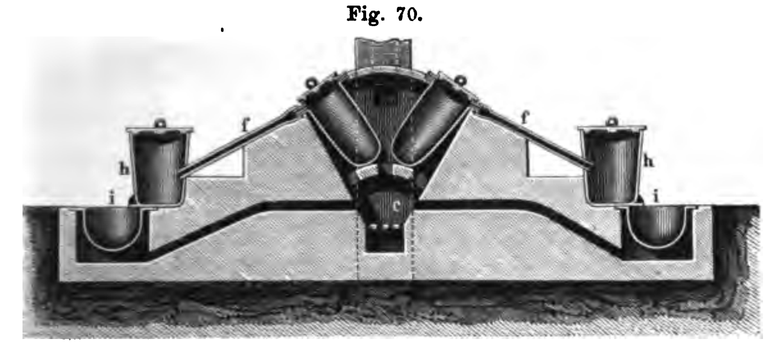
wirkung dieser beiden, gleichzeitig exhalirten Gase ist im Wesentlichen die Bildung des Schwefels in den Vulcanen zurückzuführen:

$$SO^2 + 2H^2S = 3S + 2H^2O.$$

In Verbindung mit Metallen findet sich der Schwefel in vielen Kiesen und Blenden (Sulfiden), z. B.: als Realgar: As^2S^2, Auripigment: As^2S^3, Antimonglanz: Sb^2S^3, Schwefelkies: FeS^2, Bleiglanz: PbS, Kupferkies: $Cu^2S + Fe^2S^3$, etc. In Gestalt von schwefelsauren Salzen, natürlichen Sulfaten, kommt der Schwefel vor als Gyps: $CaSO^4 + 2H^2O$, Anhydrid: $CaSO^4$, Schwerspath: $BaSO^4$, Coelestin: $SrSO^4$, Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, etc. Auch im Pflanzen- und Thierreiche finden sich Schwefelverbindungen, z. B. im Knoblauch- und im Asafoetidaöle, in den Eiweisskörpern etc.

Gewinnung. Die überwiegende Menge des im continentalen Handel vorkommenden Schwefels stammt aus Italien — Romagna: Latera, Scrofano; Sicilien: Caltanisetta, Catania, Girgenti — wo er sich in bedeutender Menge, gemischt mit Gyps, Kalkstein und bituminösem Mergel in der Tertiärformation im

Fig. 70.

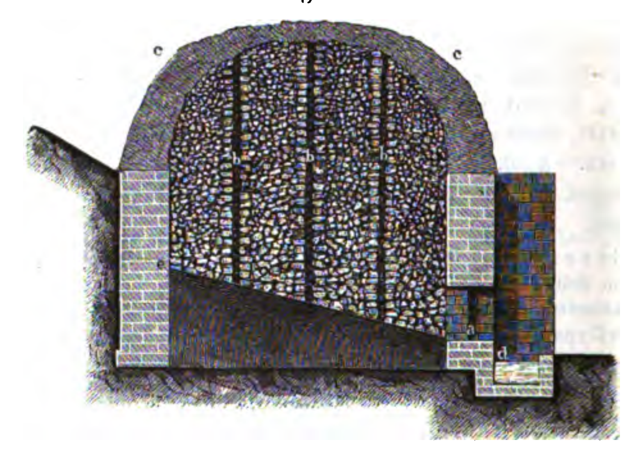


gediegenen Zustande findet. Der Rohschwefel wird entweder direct aus den zu Tage liegenden Schwefellagern — *Solfatare* — oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern — *Solfare* — gewonnen. Um den Rohschwefel von dem beigemengten Gestein zu befreien, bedient man sich in der Romagna kleiner gusseiserner, mit einer Vorlage versehener Destillationsapparate (Fig. 70) — *Doppioni* —, in Sicilien dagegen meist sehr primitiver Ausschmelzvorrichtungen. Zu diesem Behufe wird der Rohschwefel in runden 2,5 m im Durchmesser, 0,4 m in der Tiefe messenden Erdlöchern — *Calcarelle* — zu einem hohen Haufen aufgeschichtet, derselbe dann Abends angezündet, und am anderen Morgen der durch die entwickelte Wärme in dem äusseren Ringe der Vertiefung angesammelte geschmolzene Schwefel ausgeschöpft. An Stelle dieses rohen, mit grossen Verlusten verknüpften Verfahrens, ist theilweise seit 1850 eine verbesserte Ausschmelzweise in den sogenannten *Calcaroni* getreten. Die Calcaroni sind grosse, runde, meistens an einem Abhange gelegene Vertiefungen von 10 m Durchmesser und 2,5 m Tiefe, deren Boden nach der einen mit der Aussenseite in Verbindung stehenden Wand eine starke Neigung hat (Fig 71, a. f. S.). Die Innenwand der Calcaroni ist mit einer geglätteten Gypsmauer ausgekleidet. In diesen Gruben werden die Schwefelerze in der Weise aufgeschichtet, dass nach unten zu grössere Stücke, nach der äusseren Umrandung zu dagegen mehr die

kleineren Stücke gebracht werden, und schliesslich der ganze, die Gestalt eines abgestumpften Kegels besitzende Haufen mit ausgebrannten Erzen bedeckt wird. Durch Anzünden des Haufens von unten wird der Schwefel zum Schmelzen gebracht; derselbe sammelt sich alsdann an der tiefsten Stelle an, von wo



Fig. 71.



aus er durch in die Gypsmauer eingebohrte Canäle entfernt, und dann in Formen gegossen wird.

Aus besonders schwefelreichem Erze gewinnt man den Schwefel auch durch Ausschmelzen in gusseisernen Kesseln, aus schwefelarmen auch wohl durch Destillation, Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff etc.

Da der auf obige Weise gewonnene Schwefel stets noch wechselnde Mengen erdiger Beimengungen enthält, so pflegt man denselben einer nochmaligen Reinigung durch Sublimation oder Destillation zu unterwerfen. Zu diesem Behufe wird der Schwefel durch Erhitzen in gusseisernen, cylinderförmigen Retorten oder Kesseln *a* (Fig. 72) in Dampf verwandelt und dieser durch einen Canal *b* in eine gemauerte Kammer geleitet, in welcher sich der Schwefeldampf bei genügend niedriger Temperatur als ein feines, krystallinisches Pulver — Schwefelblumen — niederschlägt. Erhöht sich allmälig die Temperatur der Kammer bis auf den Schmelzpunkt des Schwefels, so sammelt sich letzterer als eine Flüssigkeit am Boden an, von wo er von Zeit zu Zeit bei *h* abgelassen und alsdann in Formen gegossen wird — Stangenschwefel. Die der Retorte *a* zugeführte Wärme genügt, um den in dem kesselartigen Reservoir *f* befindlichen Rohschwefel zu schmelzen, von wo letzterer dann durch ein Ventil in die Destillationsretorte gelangt.

Kleinere Mengen von Schwefel werden auch, namentlich in Schweden, durch Destillation von Schwefelkies: FeS^2, in conischen Thongefässen, welche in grösserer Anzahl in einem Ofen dem directen Feuer ausgesetzt werden, gewonnen. Der Schwefelkies verliert dabei einen Theil seines Schwefels unter Bildung einer schwefelärmeren Verbindung:

$$3\,FeS^2 = Fe^3S^4 + 2\,S.$$

An Stelle jener conischen Thongefässe hat man in neuerer Zeit Schachtöfen mit seitlich angesetzten Auffangvorrichtungen verwendet; durch Erhitzen mittelst Brennmaterial verbrennt in diesen Oefen ein Theil des Schwefels, ein anderer Theil jedoch verflüchtigt sich und wird als solcher aufgefangen.

Schwefel wird ferner gewonnen aus der zur Reinigung des Leuchtgases verwendeten Laming'schen Masse, sowie als sogenannter regenerirter Schwefel aus den Abfällen der Sodafabriken (siehe dort).

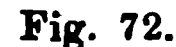
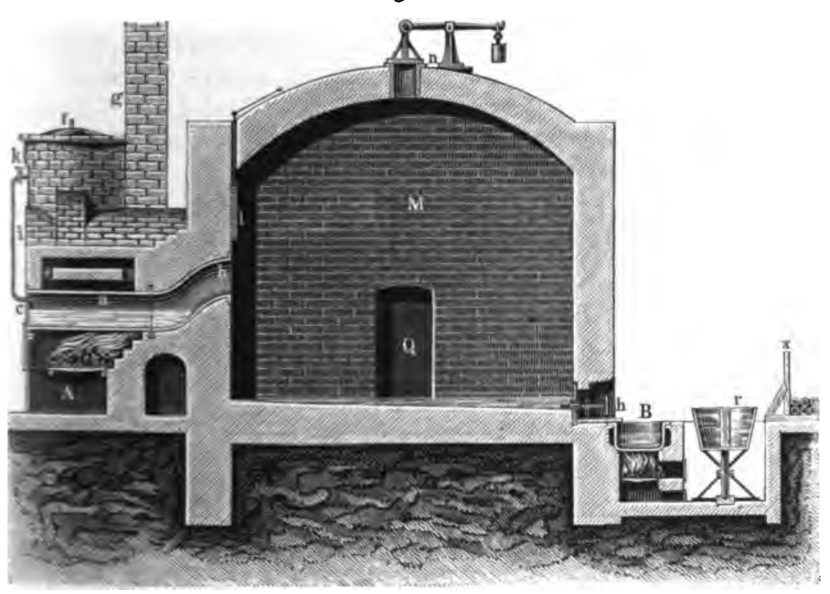


Fig. 72.



Eigenschaften. Der gewöhnliche Schwefel ist bei normaler Lufttemperatur ein gelber, spröder, beim Reiben negativ elektrisch werdender Körper, welcher unlöslich in Wasser, schwer löslich in Glycerin (1 : 2000) in Alkohol (1 : 1000) und in Aether (1 : 500), leicht löslich dagegen in Schwefelkohlenstoff (1 : 3) ist. Bei — 50° ist der Schwefel fast farblos, bei + 100° dagegen intensiv gelb gefärbt. Im reinen Zustande ist derselbe geschmack- und geruchlos, sowie indifferent gegen Lackmus und andere Pflanzenfarben. Der gewöhnliche Schwefel schmilzt bei 114,5° zu einem hellgelben dünnflüssigen Liquidum; steigert man jedoch die Temperatur auf 160°, so färbt sich die geschmolzene Masse dunkler und wird zähflüssig, um zwischen 200 und 250° so zähe zu werden, dass man das Gefäss umdrehen kann, ohne ein Ausfliessen befürchten zu müssen. Gegen 330° nimmt sie wieder eine dünnflüssige Beschaffenheit an, bis bei 448° sich der Schwefel in einen braunen Dampf verwandelt.

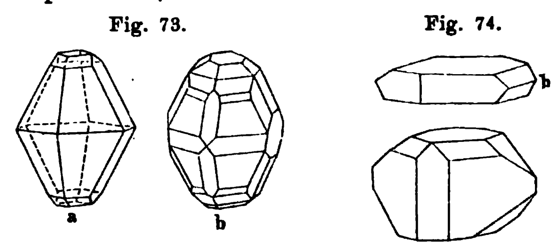
Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes beträgt bei 860° 2,23 (Luft = 1), oder 32 (H = 1), bei niedrigerer Temperatur (500°) ist das specifische Gewicht ein anomales: 6,65 (Luft = 1) oder 96 (H = 1). Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass die Molecüle des dampfförmigen Schwefels bei 500° aus 6 Atomen bestehen; bei steigender Temperatur zerfallen die sechsatomigen Schwefelmolecüle allmälig in normale

zweiatomige, und zwar beginnt dieser Zerfall (Dissociation) gegen 600° und ist bei 860° vollendet.

Der Schwefel kommt in mehreren Modificationen, sowohl im krystallisirten, wie auch im amorphen Zustande vor. Krystallisirt ist derselbe dimorph, indem er sich findet als:

1) Gewöhnlicher oder rhombischer oder octaëdrischer oder α-Schwefel in gelben, durchscheinenden, rhombischen Octaëdern, und zwar fertig gebildet in der Natur, sowie ausgeschieden aus Schwefelkohlenstofflösung (Fig. 73). Specifisches Gewicht = 2,05 bis 2,07 (Wasser = 1), Schmelzpunkt 114,5°.

Fig. 73. Fig. 74.



2) Monokliner oder prismatischer oder β-Schwefel in bräunlich gelben, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche sich beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Schwefels bilden (Fig. 74) Specifisches Gewicht = 1,96 bis 1,98 (Wasser = 1), Schmelzpunkt 120°. Dieselben besitzen nur eine geringe Beständigkeit, indem sie beim Aufbewahren schnell undurchsichtig werden und sich in Conglomerate kleiner, gelber, rhombischer Octaëder verwandeln. Erhitzt man dagegen einen durchsichtigen Krystall des rhombischen Schwefels einige Zeit lang bis nahezu auf den Schmelzpunkt, so wird er undurchsichtig, indem er sich in ein Conglomerat kleiner monokliner Krystalle verwandelt.

In beiden Krystallformen löst sich der Schwefel leicht in Schwefelkohlenstoff.

Auch der amorphe Schwefel ist in mehreren Modificationen bekannt, die sich durch die äussere Beschaffenheit und durch die verschiedene Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheiden.

1) Zäher oder plastischer Schwefel; derselbe wird als eine gelbbraune, zähe, plastische Masse vom specifischen Gewichte 1,957 (Wasser = 1) erhalten, wenn man Schwefel auf 250° C. erhitzt und die geschmolzene Masse in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser giesst. Dieser zähe Schwefel scheint aus zwei Modificationen zu bestehen, wenigstens löst er sich in Schwefelkohlenstoff nur theilweise auf, unter Zurücklassung eines gelblichen, amorphen Pulvers von amorphem, unlöslichem Schwefel. Bei der Aufbewahrung erhärtet der zähe Schwefel bald zu einer spröden, gelben, undurchsichtigen Masse, deren Pulver ebenfalls nur zum Theil in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Die Menge

dieses unlöslichen, amorphen Schwefels ist um so grösser, je länger man den geschmolzenen Schwefel auf höherer Temperatur erhält und je plötzlicher und stärker man ihn abkühlt.

2) **Pulveriger, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel** bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Schwefelblumen. Derselbe wird ferner gebildet beim Erhärten des zähen Schwefels (vergl. oben), bei der Einwirkung von intensivem Sonnenlichte auf gelösten oder auf geschmolzenen Schwefel, bei der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natriumthiosulfatlösung etc. Der pulverige, unlösliche Schwefel bildet in reinem Zustande ein gelbes, lockeres Pulver von 2,046 specifischem Gewichte. Er schmilzt erst oberhalb 120° C. Bei **sehr langer** Aufbewahrung geht er allmälig in gewöhnlichen rhombischen Schwefel über; schneller vollzieht sich diese Umwandlung bei 100° C.

3) **Pulveriger, in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel** scheidet sich als feines, gelblich-weisses Pulver, **Schwefelmilch**, ab, bei der Zerlegung von Kalium-, Natrium- oder Calciumpolysulfid durch Salzsäure (s. *Sulfur praecipitatum*).

Die Existenz der verschiedenen, allotropen Modificationen des Schwefels wird vermuthlich bedingt durch die verschiedene Anzahl von Atomen, welche in den Einzelmolecülen enthalten sind.

Der Uebergang des monoklinen Schwefels in den rhombischen, und der unlöslichen Modification in die lösliche ist von Wärmeentwickelung begleitet. Durch Schmelzen und Umkrystallisiren der wieder erkalteten Masse aus Schwefelkohlenstoff lassen sich alle Modificationen des Schwefels in die gewöhnliche oder rhombische überführen.

An der Luft erhitzt, schmilzt der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid: SO^2. Dem als Verbrennungsproduct des Schwefels gebildeten Schwefligsäureanhydrid sind geringe Mengen (2,5 Proc.) Schwefelsäureanhydrid: SO^3, beigemengt. Erhitzt man den Schwefel auf einer Platte im Luftbade rasch auf 180° C., so tritt eine eigenthümliche Phosphorescenz ein, die sich durch das Auftreten weisser Flämmchen bemerkbar macht. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Schwefel in der Kälte nicht verändert, in der Wärme jedoch unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid (s. dort) gelöst. Durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure, Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat, sowie unter Einwirkung anderer Oxydationsmittel, wird der Schwefel allmälig in Schwefelsäure verwandelt. Kali- und Natronlauge, sowie Kalkmilch lösen den Schwefel in der Wärme auf, unter Bildung von Polysulfid und Thiosulfat, z. B.:

$$12S + 6KOH = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3H^2O$$

12S		6KOH		2K²S⁵		K²S²O³		3H²O
Schwefel		Kaliumhydroxyd		Fünffach Schwefelkalium		Kaliumthiosulfat		Wasser

Ammoniakflüssigkeit wirkt in der Kälte nicht auf Schwefel ein, auch in der Wärme ist die Einwirkung eine viel schwächere als die der Kali- oder

Natronlauge. Ueber das Verhalten des Schwefels gegen Alkalicarbonate s. Schwefelleber.

Erkennung. Um den Schwefel im freien Zustande zu erkennen, genügt es, denselben bei Luftzutritt zu erhitzen, wobei er unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe von Schwefligsäureanhydrid mit blauer Flamme verbrennt. Im gebundenen Zustande lässt sich der Schwefel am einfachsten nachweisen, indem man die betreffende Verbindung mit der zwei- bis dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats mischt und auf einem Stück Holzkohle mittelst der Löthrohrflamme einige Zeit schmilzt. Die von einem Gehalt an Schwefelnatrium gelb gefärbte Schmelze — Hepar — entwickelt mit verdünnter Säure betupft den Geruch nach Schwefelwasserstoff; auf eine Silbermünze gebracht und mit Wasser befeuchtet, verursacht sie einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber. Der wässerige, filtrirte Auszug wird auf Zusatz von Nitroprussidnatriumlösung schön blau-violett gefärbt. In den Schwefelmetallen kennzeichnet sich die Anwesenheit des Schwefels meist schon durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff, bezüglich die gleichzeitige Abscheidung zusammengeballter Schwefelmassen, welche eintritt, wenn man die Schwefelmetalle mit Salzsäure erwärmt.

Um den Schwefel in einer Verbindung quantitativ zu bestimmen, führt man denselben in Schwefelsäure über; die feingepulverte Verbindung (vielleicht ein Kies oder eine Blende) ist zu diesem Behufe mit der dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats sowie mit der vierfachen Menge Salpeter innig zu mischen, das Gemisch in einem Platintiegel allmälig bis zum Schmelzen zu erhitzen und einige Zeit darin zu erhalten. Die erkaltete Schmelze ist alsdann mit heissem Wasser auszuziehen, das Filtrat mit Salzsäure sauer zu machen, die Lösung wiederholt mit Salzsäure, behufs Entfernung der Salpetersäure zu verdampfen, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufzunehmen und die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung als Baryumsulfat zu fällen; letzteres ist nach dem Absetzen, Auswaschen, Trocknen und Glühen zu wägen und daraus dann der Schwefel nach folgendem Ansatze zu berechnen:

$$BaSO^4 : S = \text{gefundene Menge } BaSO^4 : x$$
$$233 : 32.$$

Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann auch durch Digestion mit Salpetersäurehydrat, oder durch Erhitzen mit der 50fachen Menge eines Gemisches aus 1 Thle. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 specifischem Gewicht bewirkt werden. Die erzielte Lösung ist alsdann vor der Fällung mit Chlorbaryum von Salpetersäure, wie oben erörtert ist, zu befreien.

Der Schwefel verbindet sich mit Leichtigkeit, namentlich bei erhöhter Temperatur, mit fast allen Elementen, mit einigen sogar unter Licht- und Feuererscheinung. Die Verbindungen mit den Metallen bezeichnet man je nach der Menge des darin enthaltenen Schwefels als Sulfüre, Sulfide und Polysulfide oder als Einfach-, Zweifach- und Mehrfach-Schwefelverbindungen. Z. B.: Cu^2S Kupfersulfür,

CuS Kupfersulfid; K^2S Einfach-Schwefelkalium, K^2S^2 Zweifach-Schwefelkalium, K^2S^5 Fünffach-Schwefelkalium etc. Von den Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind die der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle in Wasser mit alkalischer Reaction löslich, wogegen die der Schwermetalle darin unlöslich sind. Letztere lösen sich theilweise unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in verdünnter Salzsäure, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink; theilweise erfordern sie zur Lösung concentrirte Salzsäure, wie z. B. Schwefelantimon, Schwefelnickel, Schwefelkobalt; theilweise sind sie darin sogar ganz unlöslich, wie z. B. Schwefelarsen, Schwefelquecksilber. Von concentrirter Salpetersäure werden alle Schwefelverbindungen (Goldsulfid und Quecksilbersulfid, welche nur in Königswasser löslich sind, ausgenommen), namentlich beim Erwärmen zerlegt. Beim Erhitzen an der Luft erleiden sämmtliche Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid eine Zersetzung. Viele der in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen verändern sich im frisch gefällten Zustande sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie Sauerstoff aufnehmen und eine theilweise Oxydation erleiden; z. B. Schwefeleisen, Schwefelkupfer. Eine ähnliche Veränderung erleiden auch die Lösungen der Schwefelmetalle. Durch Sauerstoffaufnahme verwandeln sich dieselben in Mehrfach-Schwefelverbindungen — Polysulfide — und unterschwefligsaures Salz, in Folge dessen nehmen die betreffenden Lösungen eine gelbe Farbe an (siehe Schwefelammonium).

Die wässerigen Lösungen der Einfach-Schwefelmetalle sind farblos; bei dem Uebergiessen mit Säuren liefern sie Schwefelwasserstoff und ein der angewandten Säure entsprechendes Salz; die Lösungen der Mehrfach-Schwefelmetalle (Polysulfide), welche gelb oder gelbbraun gefärbt sind, geben hierbei ausserdem noch Schwefel:

$$K^2S + 2HCl = 2KCl + H^2S$$

Einfach-Schwefelkalium + Chlorwasserstoff = Chlorkalium + Schwefelwasserstoff

$$K^2S^5 + 2HCl = 2KCl + H^2S + 4S$$

Fünffach-Schwefelkalium + Chlorwasserstoff = Chlorkalium + Schwefelwasserstoff + Schwefel

Einige der Einfach-Schwefelmetalle, die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle, liefern bei dem Zusammenbringen mit Wasser, durch Aufnahme desselben, wasserstoffhaltige Verbindungen, welche man als Sulfhydrate bezeichnet. Dieselben entsprechen den Hydroxylverbindungen oder sogenannten Hydraten; an Stelle des Sauerstoffs enthalten sie Schwefel:

KSH — Kaliumsulfhydrat

KOH — Kaliumhydrat oder Kaliumhydroxyd

$$K^2S + H^2O = KSH + KOH$$

Einfach-Schwefelkalium + Wasser = Kaliumsulfhydrat + Kaliumhydroxyd

Anwendung. Die Verwendung des Schwefels ist eine sehr ausgedehnte und äusserst mannigfache. Die bei weitem grössten Mengen dienen zur Fabrikation des Schiesspulvers und des Ultramarins, zum Vulcanisiren des Kautschuks, sowie vor Allem zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid zur Fabrikation von Schwefelsäure, zum Bleichen, Desinficiren etc. Für pharmaceutische Zwecke findet der Schwefel in folgender Gestalt Verwendung:

I. Gewöhnlicher Schwefel.

Der gewöhnliche Schwefel findet entweder Verwendung als Stangenschwefel *(Sulfur in baculis)*, einem krystallinischen, in Schwefelkohlenstoff vollständig oder doch nahezu vollständig löslichen Schwefel, oder in feiner Vertheilung als Schwefelblumen *(Flores sulfuris, Sulfur sublimatum)*, einem Gemenge aus krystallinischem und amorphem Schwefel, welcher mithin in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich ist.

Der Stangenschwefel findet sich im Handel in gelben, glänzenden, etwas conischen, mehr oder minder runden Stücken von 5 bis 8 cm Durchmesser. Derselbe zeigt ein krystallinisches Gefüge und lässt daher ein knisterndes Geräusch wahrnehmen, wenn er mit der Hand gedrückt wird. Fein zerrieben erscheint er unter dem Mikroskope in durchscheinenden Krystallfragmenten.

Die Schwefelblumen bilden ein fast geruch- und geschmackloses, gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskope als ein Gemisch von kleinen, glatten, unregelmässigen, meist an einander gereihten, undurchsichtigen Kügelchen mit wenigen durchscheinenden Krystallfragmenten erscheint. Die Löslichkeit der Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff vermehrt sich bei sehr langem Aufbewahren, sowie bei längerem Erhitzen auf 100° C. Kocht man die Schwefelblumen längere Zeit mit Wasser, so verlieren sie ihre gelbe Farbe, ballen sich zu Kugeln zusammen und lösen sich alsdann nach dem Trocknen vollständig in Schwefelkohlenstoff.

Der gewöhnliche Schwefel enthält ausser kleinen Mengen von zufälligen Verunreinigungen (bis zu 1 Proc.), welche bei dem Verflüchtigen einer Probe in einem Porcellanschälchen zurückbleiben, Spuren von Schwefelsäure, — daher die schwach saure Reaction dieses Schwefels — bisweilen auch Arsen und Selen. (Prüfung hierauf siehe unter *Sulfur depuratum*.)

II. Gereinigter Schwefel, *Sulfur depuratum s. lotum.*

Um den gewöhnlichen Schwefel, die Schwefelblumen, von beigemengter Schwefelsäure und etwaigem Schwefelarsen zu befreien, wird derselbe mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digerirt, welche die Schwefelsäure als Ammoniumsulfat bindet und das Schwefelarsen als Ammoniumarsenit und Ammoniumsulfarsenit löst:

$$H^2SO^4 + 2NH^4.OH = (NH^4)^2SO^4 + 2H^2O$$
Schwefelsäure — Ammoniumhydroxyd — Ammoniumsulfat — Wasser

$$As^2S^3 + 6NH^4.OH = (NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3 + 3H^2O$$
Dreifach-Schwefelarsen — Ammonuimhydroxyd — Ammoniumarsenit — Ammoniumsulfarsenit — Wasser

Zu diesem Behufe sind 12 Thle., zuvor durch ein Sieb geriebener Schwefelblumen mit 8 Thln. destillirten Wassers, dem 1 Thl. Salmiakgeist zugefügt ist, in einem Topfe zu einer gleichmässigen, breiförmigen Masse anzurühren und unter zeitweiligem Umrühren 1 bis 2 Tage lang zu digeriren. Der auf einem Spitzbeutel gesammelte Schwefel ist sodann so lange mit destillirtem Wasser auszuwaschen, als noch eine alkalische Reaction bemerkbar ist, hierauf auszupressen und zerkleinert bei mässiger Temperatur zu trocknen.

Der derartig gereinigte Schwefel bildet ein trockenes, gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in einem Porcellanschälchen erhitzt, sich bis auf eine sehr kleine Menge verflüchtigen muss. Die sonstige gute Beschaffenheit des gereinigten Schwefels ergiebt sich durch folgende Reactionen:

1) Neutrale Reaction. Schüttelt man einige Gramm des zu prüfenden Schwefels in einem Kölbchen mit der fünffachen Menge destillirten Wassers an, so zeige das Filtrat keine saure Reaction; letztere ist entweder durch empfindliches blaues Lackmuspapier oder schärfer in der Weise zu erkennen, dass man in einem Reagensglase etwas destillirtes Wasser mit empfindlicher Lackmuslösung schwach violett färbt, dasselbe in zwei gleiche Theile theilt, und zu dem einen Theile von dem zu prüfenden Filtrate, zu dem anderen ein jener Menge entsprechendes Quantum destillirtes Wasser zugiebt, und beide Flüssigkeiten dann mit einander vergleicht; es darf sich keine Differenz in der Färbung bemerkbar machen.

2) Arsen. Der nach dem Behandeln mit Wasser zurückgebliebene Schwefel wird mit einem gleichen Gewichte Salmiakgeist gelinde erwärmt, die Mischung hierauf filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht. Es darf sich weder sofort, noch nach längerer Zeit eine gelbe Trübung von Schwefelarsen (As^2S^3) zeigen:

1. $As^2S^3 + 6NH^4.OH = (NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3 + 3H^2O$
2. $(NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3 + 6HCl = As^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2O$.

Auch durch Hinzufügen eines gleichen Volums starken Schwefelwasserstoffwassers zu dem mit Salzsäure sauer gemachten, ammoniakalischen Auszuge werde keine gelbe Trübung veranlasst. Letztere Probe ist erforderlich, da der Schwefel neben Schwefelarsen bisweilen auch Arsenigsäureanhydrid enthält.

3) Fremde Beimengungen. In einem Becherglase wird etwas Kalilauge von etwa 15 Proc. KOH-Gehalt zum Sieden erhitzt, und der von den früheren Prüfungen zurückgebliebene Schwefel in kleinen Mengen eingetragen. Derselbe darf keinen Rückstand hinterlassen, sondern muss sich vollständig zu einer gelben, klaren Flüssigkeit lösen, welche auch bei längerer Aufbewahrung keinen röthlichen Absatz von Selen liefert.

$$6KHO + 12S = K^2S^2O^3 + 2K^2S^5 + 3H^2O$$
Kaliumhydroxyd — Schwefel — Kaliumthiosulfat — Fünffach-Schwefelkalium — Wasser

4) Selen. Etwas Schwefel mit einer Auflösung von Cyankalium gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und mit Salzsäure sauer gemacht, darf weder sofort, noch nach einiger Zeit eine röthliche Trübung liefern:

Se	+	KCN	=	KCNSe
Selen		Cyankalium		Selencyankalium

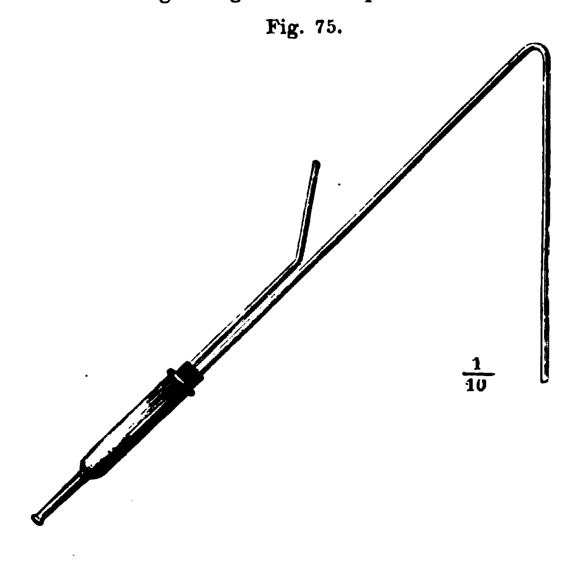
KCNSe	+	HCl	=	Se	+	KCl	+	CNH
Selencyankalium		Chlorwasserstoff		Selen		Chlorkalium		Blausäure

III. Präcipitirter Schwefel, *Sulfur praecipitatum*, *Lac Sulfuris*.

Die Darstellung des gefällten Schwefels, welche bereits von Geber im achten Jahrhundert gelehrt wurde, zerfällt in zwei Theile: 1) die Darstellung eines Polysulfides, und 2) die Zerlegung desselben durch eine Säure. Zur Darstellung des sich am meisten zu diesem Zwecke empfehlenden Calciumpolysulfids verfährt man am geeignetsten in folgender Weise.

12 bis 13 Thle. frisch gebrannten Aetzkalks werden in einem eisernen Kessel mit 60 Thln. gewöhnlichen Wassers in einen Brei verwandelt, letzterem 24 Thle. gereinigten Schwefels (*Sulfur depuratum*) gleichmässig zugemischt und dann der Masse noch 240 Thle. gewöhnlichen Wassers zugefügt. Dieses Gemisch wird unter Ergänzung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis aller Schwefel gelöst ist und die braungelbe Farbe der Lösung nicht mehr an Intensität zunimmt; war der angewendete Kalk stark eisenhaltig, so nimmt die Flüssigkeit von suspendirtem Schwefeleisen eine grünliche Färbung an. Die Lösung wird sodann nach einem kurzen Absetzenlassen durch Coliren von dem Rückstande getrennt, letzterer mit 120 bis 150 Thln. Wasser nochmals ausgekocht, schliesslich das Ungelöste auf demselben Colatorium gesammelt und mit etwas Wasser nachgewaschen.

Fig. 75.



Die so gewonnenen, mit einander gemischten, gelbbraunen Flüssigkeiten werden in gut verschlossenen Flaschen so lange bei Seite gestellt, bis sie sich vollständig durch Absetzen geklärt haben, und sodann mittelst einer geeigneten Hebervorrichtung (Fig. 75), ohne den Bodensatz aufzurühren, klar abgezogen. Die letzten in der Flasche verbleibenden Antheile sind zu filtriren.

Die insgesammt noch auf 500 bis 600 Thle. zu verdünnenden Flüssigkeiten werden in einem geräumigen Topfe oder Fasse mit so viel Salzsäure (circa

30 bis 32 Thln. reiner officineller Salzsäure), welche mit dem doppelten Gewichte destillirten Wassers verdünnt ist, unter Umrühren versetzt, bis die gelbe Farbe und mit ihr die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden, und an deren Stelle eine neutrale Reaction getreten ist (vergl. Anmerkung). Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen, fein vertheilten Schwefels wird die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig davon getrennt, der Schwefel sodann zunächst einige Male mit gewöhnlichem Wasser, hierauf zwei- bis dreimal mit salzsäurehaltigem und schliesslich mit reinem, destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrate auf Zusatz von Silberlösung keine Opalisirung mehr eintritt. Das Auswaschen geschieht möglichst durch wiederholtes Anrühren und Decantiren aus dem zur Fällung benutzten Gefässe, und erst nachdem nur noch eine schwache Chlorreaction eintritt, auf einem Filter, Colatorium oder in einem Spitzbeutel. Der so erhaltene Schwefel wird gepresst, zerkleinert und bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Eine höhere Temperatur hat eine theilweise Oxydation des fein vertheilten Schwefels zu schwefliger Säure, bezüglich Schwefelsäure, und eine dadurch bedingte saure Reaction des fertigen Präparats zur Folge.

Der Vorgang der Einwirkung von Aetzkalk auf Schwefel bei Gegenwart von Wasser ist folgender:

I.	$3\,CaO$	+	$12\,S$	=	CaS^2O^3	+	$2\,CaS^5$
	Calciumoxyd (168)		Schwefel (384)		Calciumthiosulfat		Fünffach-Schwefelcalcium

384 Thle. Schwefel erfordern also 168 Thle. Aetzkalk, oder wenn man den Verunreinigungen, welche in dem gewöhnlichen Aelzkalke enthalten sind, Rechnung trägt, 2 Thle. Schwefel — 1 Thl. Aetzkalk. Ein Theil des gebildeten Calciumthiosulfats wird durch das anhaltende Kochen in Schwefel und Calciumsulfit, letzteres unter Umständen durch den Sauerstoff der Luft theilweise in Calciumsulfat übergeführt:

A.	CaS^2O^3	=	$CaSO^3$	+	S
	Calciumthiosulfat		Calciumsulfit		Schwefel

B.	$CaSO^3$	+	O	=	$CaSO^4$
	Calciumsulfit		Sauerstoff		Calciumsulfat

Wird zu der gelben Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium und Calciumthiosulfat Salzsäure (nicht umgekehrt!) nur so lange zugesetzt, bis die Gelbfärbung und damit die alkalische Reaction verschwunden ist, so wird nur das Fünffach-Schwefelcalcium nach folgender Gleichung zerlegt:

II.	$2\,CaS^5$	+	$4\,HCl$	=	$2\,CaCl^2$	+	$8\,S$	+	$2\,H^2S$ [1])
	Fünffach-Schwefelcalcium		Chlorwasserstoff		Chlorcalcium		Schwefel		Schwefelwasserstoff

Die Salzsäure ist in die verdünnte, erkaltete Schwefelcalciumlösung zu giessen, weil umgekehrt leicht Wasserstoffsupersulfid (H^2S^2 oder H^2S^3?) gebildet wird, welches seiner öligen Beschaffenheit wegen dem Schwefel beigemengt bleibt, und ihm einen dauernden Geruch nach Schwefelwasserstoff verleiht.

---

[1]) Die Ausbeute an Schwefel ist die gleiche, wenn auf 2 Mol. CaS^5 nur 2 Mol. HCl (auf obige Mengenverhältnisse nur 15 bis 16 Thle. officineller Salzsäure) zur Einwirkung gelangen:

$$2\,CaS^5 + 2\,HCl = CaCl^2 + Ca(SH)^2 + 8\,S.$$

Fügt man nach der Entfärbung der Schwefelcalciumlösung zu derselben noch Salzsäure bis zur sauren Reaction (noch circa 15 bis 16 Thle. officineller Säure, verdünnt mit der doppelten Menge Wassers), so erhält man durch Zersetzung des Calciumthiosulfats, und durch Einwirkung der dabei entstehenden schwefligen Säure auf den durch Zersetzung des Schwefelcalciums gebildeten Schwefelwasserstoff, nach folgenden Gleichungen, eine weitere Menge von Schwefel:

III. $CaS^2O^3 + 2HCl = CaCl^2 + SO^2 + H^2O + S$

Calcium-thiosulfat, Chlor-wasserstoff, Chlor-calcium, Schwefligsäure-anhydrid, Wasser, Schwefel

IV. $SO^2 + 2H^2S + 2H^2O + 3S$

Schwefligsäure-anhydrid, Schwefelwasserstoff, Wasser, Schwefel

Da jedoch der auf diese Weise noch gewonnene Schwefel nicht die feine Vertheilung besitzt, wie der aus der alkalischen Schwefelcalciumlösung abgeschiedene, sondern sich bisweilen weich und zähe abscheidet und erst allmälig erhärtet, so pflegt man diese Schwefelmenge bei der Darstellung unberücksichtigt zu lassen, und der gelben alkalischen Flüssigkeit Salzsäure nur bis zur neutralen Reaction zuzufügen.

Da von den nach Gleichung I. angewendeten 12 At. Schwefel nur 10 At. zur Bildung von Schwefelcalcium (CaS^5) Verwendung finden und von diesen 10 At. wieder nur 8 At. nach Gleichung II. als Schwefel abgeschieden werden, so beträgt, wenn man bis zu oben erwähntem Punkte Salzsäure zufügt, die theoretische Ausbeute nur 66,66 Proc.:

$$12S : 8S$$
$$384 : 256 = 100 : x;\ x = 66{,}66$$

die in praxi durch unvermeidliche Verluste auf circa 60 Proc. herabsinkt.

Wird die Schwefelcalciumlösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so steigt im günstigen Falle (in praxi) die Ausbeute an Schwefel nur auf 80 bis 85 Proc., obschon theoretisch nach den Gleichungen II, III und IV aller in Arbeit genommene Schwefel als *Sulfur praecipitatum* wieder gewonnen werden müsste. Abgesehen von den durch die Gleichungen A. und B. ausgedrückten Verlusten an Calciumthiosulfat entweicht nämlich Schwefelwasserstoff in beträchtlichen Mengen, da die durch die drei Gleichungen II, III und IV illustrirten Processe sich nicht neben einander, sondern selbst bei starkem Umrühren der Flüssigkeit, stets nach einander vollziehen.

Die Fällung des Schwefels ist an einem gut ventilirten Orte vorzunehmen.

Hat man an Stelle des gereinigten Schwefels arsenhaltigen, sublimirten Schwefel angewendet, so ist, um das Schwefelarsen als Calciumsulfarseniat: $Ca^3(AsS^4)^2$, in Lösung zu erhalten, nur soviel Salzsäure zu der gelben alkalischen Schwefelcalciumlösung zuzufügen, dass dieselbe noch schwach gelb gefärbt ist und noch schwach alkalisch reagirt.

Der gefällte Schwefel bildet ein feines, gelblich-weisses, geruch- und geschmackloses, zwischen den Zähnen nicht knirschendes, amorphes Pulver, welches in einem Porcellanschälchen erhitzt, keinen oder doch nur eine Spur eines Rückstandes hinterlässt. Der präcipitirte Schwefel unterscheidet sich von dem gereinigten Schwefel dadurch, dass er vermöge seiner feinen Vertheilung, je nach der Bereitungsweise, entweder ganz oder nahezu vollständig, in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

Die sonstige gute Beschaffenheit des gefällten Schwefels ergiebt sich zunächst durch die unter *Sulfur depuratum* angegebenen Merkmale. Mit verdünnter Salzsäure digerirt, gebe derselbe nichts an dieselbe ab; letzteres ist durch Verdunsten des Filtrates in einem Glasschälchen oder durch Versetzen desselben mit Natriumcarbonatlösung im Ueberschusse und gelindes Erwärmen, wodurch keinerlei Trübung (Kalk, Eisen) bewirkt werden darf, leicht zu erkennen.

IV. Grauer Schwefel. *Sulfur griseum s. caballinum.*

Als sogenannter grauer Schwefel finden die erdigen, meist Arsen enthaltenden Rückstände der Schwefelsublimation zu Veterinärzwecken eine Verwendung.

Schwefelbalsam. *Balsamum sulfuris s. Oleum lini sulfuratum.* Unter diesem Namen ist eine Lösung des zähen, amorphen Schwefels in Leinöl als obsoletes Arzneimittel im Gebrauch. Die Darstellung geschieht in folgender Weise: 12 Thle. Leinöl werden in einem geräumigen, mindestens das Drei- bis Vierfache dem Volum nach fassenden eisernen Kessel bis zum beginnenden Sieden (circa 260°) erhitzt, der Kessel dann vom Feuer abgenommen, und möglichst schnell 1 Thl. erwärmten, vollkommen trocknen, gepulverten Stangenschwefels in das erhitzte Oel eingetragen. Unter Aufschäumen löst sich der Schwefel zu einer braunen, syrupartigen, in Terpentinöl vollkommen löslichen Flüssigkeit.

Ueber die chemische Natur der in dem Schwefelbalsam enthaltenen schwefelhaltigen organischen Verbindungen ist nichts Positives bekannt.

Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefelwasserstoff: H^2S.

Moleculargewicht: 34.

(In 100 Thln., H : 5,88, S : 94,12).

Syn.: *Acidum sulfhydricum*, *Acidum hydrothionicum*. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff, welcher zuerst von Scheele genauer untersucht worden ist, findet sich in einigen der Erde entströmenden vulcanischen Gasen; gelöst in Wasser in den sogenannten Schwefelwässern, sowie überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss begriffen sind, daher in den Cloaken, faulen Eiern etc.

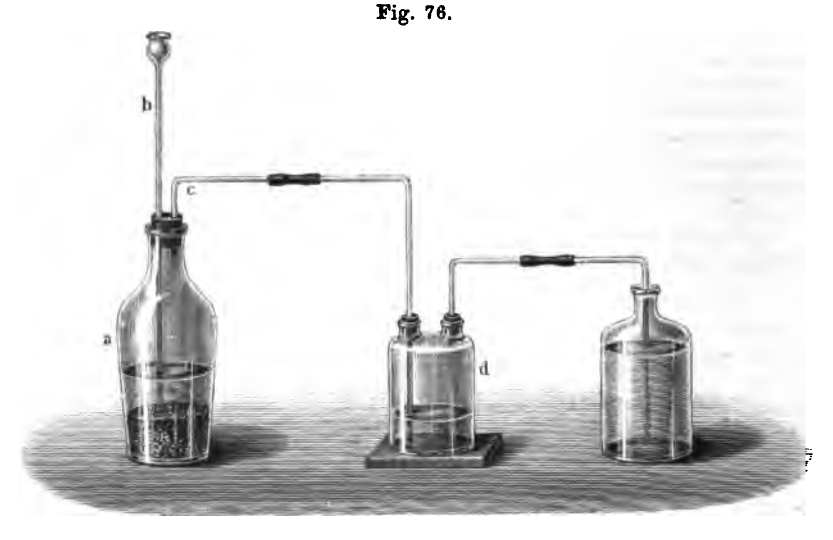
Bildung. Die Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff erfolgt mit ziemlicher Leichtigkeit, wenn die beiden Elemente im Entstehungsmomente, *statu nascendi*, zusammentreffen. So lässt sich der Schwefelwasserstoff in kleiner Menge erhalten, wenn man Wasserstoff durch kochenden Schwefel, oder wenn man Wasserdampf und

Schwefeldampf gleichzeitig über glühenden Bimsstein leitet. Spuren dieses Gases bilden sich auch beim Kochen von Schwefelblumen mit Wasser. Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs benutzt man die Einwirkung verdünnter Säuren — Schwefelsäure, Salzsäure — auf gewisse Schwefelmetalle — gewöhnlich Schwefeleisen —, welche unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung eines der angewendeten Säure entsprechenden Metallsalzes sich zersetzen:

FeS	+	H^2SO^4	=	$FeSO^4$	+	H^2S
Schwefeleisen		Schwefelsäure		Ferrosulfat		Schwefelwasserstoff
FeS	+	$2HCl$	=	$FeCl^2$	+	H^2S
Schwefeleisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Schwefelwasserstoff

Darstellung. Behufs Entwickelung von Schwefelwasserstoff werden die in der Flasche *a* (Fig. 76) befindlichen haselnussgrossen Stücke von Schwefeleisen mit einer genügenden Menge Wasser übergossen und sodann durch das

Fig. 76.



Trichterrohr *b* soviel rohe Salzsäure oder Schwefelsäure zugefügt, bis nach dem Umschütteln eine gleichmässige Gasentwickelung erfolgt. Das entwickelte Gas ist noch mittelst Hindurchleiten durch das in der Waschflasche *d* befindliche destillirte Wasser zu reinigen.

Um eine länger anhaltende, beliebig zu unterbrechende Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu ermöglichen, bedient man sich des Kipp'schen Gasentwickelungsapparatas (Fig. 77). Die beiden Glaskugeln *b* und *d*, von denen die mittlere *b* zur Aufnahme des Schwefeleisens, die untere *d* zur Aufnahme der verdünnten rohen Salzsäure dient, sind durch einen engen Hals verbunden. In den einen Tubus der oberen Kugel *b* passt luftdicht das lange, bis in die unterste Kugel hineinreichende Ansatzrohr der dritten Kugel, welche man oben entweder offen lässt oder mit einem theilweise gefüllten Sicherheitsrohre verschliesst. Giesst man die verdünnte Säure in die obere Kugel hinein, so füllt sich zunächst damit die untere Kugel *d*, und es dringt dann die Säure von hier aus in die mittlere, durch den Tubus *c* mit Schwefeleisen beschickte, Kugel *b*

ein. Das hierdurch entwickelte Schwefelwasserstoffgas entweicht durch ein in den Tubus *c* eingepasstes, mit Glashahn versehenes Rohr. Wünscht man den Gasstrom zu unterbrechen, so schliesst man den Glashahn. In Folge des hierdurch in *b* entstehenden Gasdruckes, tritt die darin befindliche Säure zunächst in *d* ein und von hieraus durch das Ansatzrohr in die obere Kugel wieder zurück.

Das aus Schwefeleisen dargestellte Schwefelwasserstoffgas enthält fast immer freien Wasserstoff, da ersteres gewöhnlich etwas metallisches Eisen enthält.

Fig. 77.

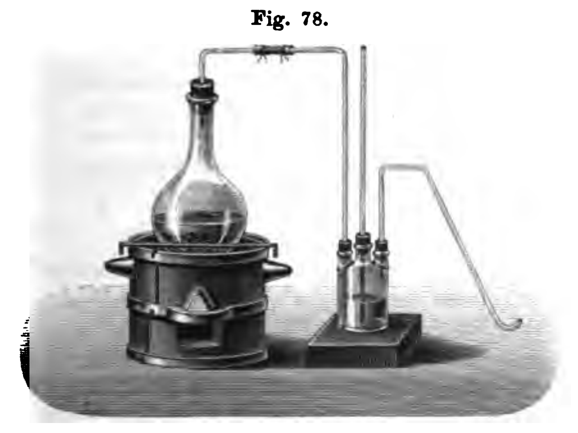


Bei Anwendung von arsenhaltigem Schwefeleisen oder von arsenhaltiger Salz- oder Schwefelsäure ist dem entwickelten Schwefelwasserstoffgase auch stets etwas Arsenwasserstoff beigemengt. Um reines Schwefelwasserstoffgas darzustellen, bedient man sich des arsenfreien Schwefelantimons (*Stibium sulfuratum laevigatum*), welches man als grobes Pulver mit reiner Salzsäure in einem durch Fig. 78 veranschaulichten Apparate erwärmt; oder des Schwefelcalciums oder Schwefelbaryums, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure, bereits in der Kälte, reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die beiden letzteren Materialien finden zur Entwickelung reinen, arsenfreien Schwefelwasserstoffs, besonders bei der Ausführung forensisch-chemischer Analysen, Verwendung (vergl. Nachweis des Arsens).

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, durch Druck und Temperaturerniedrigung zu

Fig. 78.



einer farblosen Flüssigkeit condensirbares Gas (Druck von 15 Atmosphären bei + 10°). Der flüssige Schwefelwasserstoff ist leichter als

Wasser, siedet bei — 62° und erstarrt zu einer eisähnlichen Masse bei — 85°. An der Luft verbrennt das Gas zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser:

H^2S	+	$3O$	=	SO^2	+	H^2O
Schwefel-wasserstoff		Sauerstoff		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser,

bei unzureichendem Luftzutritt dagegen zu Wasser, unter Abscheidung von Schwefel:

H^2S	+	O	=	H^2O	+	S
Schwefelwasserstoff		Sauerstoff		Wasser		Schwefel

Erhitzt, zerfällt der Schwefelwasserstoff in seine Bestandtheile und zwar langsam schon bei 400°, schnell und vollständig bei Glühhitze. Das Schwefelwasserstoffgas hat das specifische Gewicht 1,177 (Luft = 1), 17 (H = 1). 1 Liter Schwefelwasserstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,5228 g. Durch die meisten Metalle wird es unter Bildung von Schwefelmetallen und Abscheidung von Wasserstoff zersetzt; so werden z. B. Silber, Kupfer, Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, andere Metalle bedürfen hierzu einer Erhitzung

Der Schwefelwasserstoff verdankt seine Anwendung sowohl in Gasform, als auch in Lösung, der Eigenschaft, Metalle aus ihren Lösungen in charakteristischer Weise als Schwefelmetalle abzuscheiden. Da eine Reihe von Metallen nur in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, andere Metalle dagegen auch bei Gegenwart freier Säuren, und wieder andere weder in saurer, noch in neutraler oder alkalischer Lösung hierdurch eine Abscheidung erleiden, so kann man sich desselben bedienen, um die Metalle bei qualitativen und quantitativen Analysen von einander zu scheiden. So wird z. B. das Eisen nur in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefeleisen gefällt:

$FeSO^4$	+	$2NH^4.OH$	+	H^2S	=	FeS
Ferrosulfat		Ammoniumhydroxyd		Schwefelwasserstoff		Schwefeleisen
	+	$(NH^4)^2SO^4$	+	$2H^2O$,		
		Ammoniumsulfat		Wasser		

Kupfer, Blei, Antimon etc. dagegen in saurer Flüssigkeit:

$CuSO^4$	+	H^2S	=	CuS	+	H^2SO^4
Kupfersulfat		Schwefelwasserstoff		Schwefelkupfer		Schwefelsäure

Die Salze der alkalischen Erdmetalle und der Alkalimetalle werden nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt, da ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind.

Wasser absorbirt sein dreifaches Volum an Schwefelwasserstoffgas und bildet damit eine den Geruch und die Eigenschaften des Gases besitzende farblose, schwach sauer reagirende Flüssigkeit, welche den Namen Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*) führt. Weingeist löst etwa sein zehnfaches Volum an Schwefelwasserstoff auf.

Das Schwefelwasserstoffwasser wird bereitet, indem man das, durch eine, etwas Wasser enthaltende Waschflasche geleitete Gas in möglichst luftfreies destillirtes Wasser so lange einleitet, bis bei dem Umschütteln der mit dem Finger verschlossenen Absorptionsflasche, letzterer nicht mehr angezogen, sondern abgestossen wird (Fig. 76). Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffwassers können auch die zur Bereitung des Chlorwassers (siehe dort) dienenden Absorptionsapparate mit Vortheil Verwendung finden. Das Schwefelwasserstoffwasser ist in vollkommen angefüllten, luftdicht verschlossenen Flaschen (mit dem Stopfen nach unten gekehrt) aufzubewahren, da es sich an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen unter Abscheidung von Schwefel zersetzt:

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

Dieselbe Zerlegung des Schwefelwasserstoffs bewirken oxydirende Körper, wie Salpetersäure, Brom, Chromsäure etc. Auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Gas; — sie kann daher nicht zum Trocknen desselben verwendet werden:

H^2S	$+$	H^2SO^4	$=$	SO^2	$+$	$2H^2O$	$+$	S
Schwefelwasserstoff		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid		Wasser		Schwefel

Chlor, Brom, Jod scheiden aus Schwefelwasserstoff ebenfalls Schwefel ab, und zwar unter Bildung der Wasserstoffverbindungen jener Elemente. Da der Schwefelwasserstoff ein heftiges Gift ist, so ist bei dem Arbeiten damit entsprechende Vorsicht anzuwenden.

Der Schwefelwasserstoff trägt den Charakter einer schwachen zweibasischen Säure, als deren salzartige Verbindungen die Sulfhydrate und Sulfide zu betrachten sind, z. B.:

H^2S	KHS	K^2S
Schwefelwasserstoff	Kaliumsulfhydrat	Kaliumsulfid

Ueber Erkennung und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs siehe S. 128 und S. 142. Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man die betreffende Flüssigkeit mit einem abgemessenen Volum von Arsenigsäurelösung von bekanntem Gehalte (vergl. Chlorwasser) versetzt, das gebildete Schwefelarsen durch Ansäuern der Mischung mit Salzsäure abscheidet und alsdann durch Titration mit Jodlösung ermittelt, wie viel arsenige Säure in der vom Schwefelarsen abfiltrirten Flüssigkeit[1]) noch enthalten ist. Die Menge des vorhanden gewesenen Schwefelwasserstoffs lässt sich dann aus der Differenz der angewendeten und der unverändert gebliebenen arsenigen Säure leicht berechnen, da nach der Gleichung:

$$As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O$$

1 Mol. As^2O^3 (198 Thle.) 3 Mol. H^2S (102 Thln.) entspricht.

Wasserstoffpolysulfide. Ausser dem gasförmigen Schwefelwasserstoffe sind noch einige schwefelreichere Verbindungen des Wasserstoffs, sogenannte Wasserstoffpolysulfide, welche eine ölige Beschaffenheit haben, bekannt. Dieselben bilden übelriechende, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeiten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Schwefelwasserstoff: H^2S, und

[1]) Nach Uebersättigung mit Natriumbicarbonat.

Schwefel zerfallen. Sie entstehen beim Eingiessen von Kalium- oder Calciumpolysulfidlösungen in concentrirte Salzsäure. Da es jedoch schwierig ist, diese Verbindungen rein darzustellen, so konnte ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden (H^2S^2, H^2S^3, H^2S^6?). Verbindungen des Wasserstoffhexasulfids (H^2S^6) mit Strychnin und Brucin sind durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Lösungen jener Körper, bei Gegenwart von Luft, dargestellt worden.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel bildet mit Sauerstoff vier Verbindungen, von denen zwei als säurebildende Oxyde oder als Säureanhydride zu bezeichnen sind, da sie sich mit Wasser zu starken Säuren vereinigen:

SO^2 : Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd,
SO^3 : Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd,
S^2O^3 : Schwefelsesquioxyd,
S^2O^7 : Ueberschwefelsäureanhydrid.

Durch Bindung von Wasser liefern die beiden ersteren:

H^2SO^3 : Schweflige Säure,
H^2SO^4 : Schwefelsäure.

Ausser diesen beiden Säuren sind noch folgende Säuren des Schwefels, deren Oxyde bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind, bekannt:

H^2SO^2 : Monothionige Säure oder Hydromonothionige Säure,
$H^2S^2O^3$: Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure oder Dithionige Säure.
$H^2S^2O^6$: Dithionsäure oder Unterschwefelsäure,
$H^2S^3O^6$: Trithionsäure,
$H^2S^4O^6$: Tetrathionsäure,
$H^2S^5O^6$: Pentathionsäure,
$H^2S^2O^7$: Pyroschwefelsäure.

Die Namen dieser letzteren Säuren sind abgeleitet von Thion (Θεῖον, Schwefel); die denselben vorgesetzten griechischen Zahlwörter geben die Anzahl der darin vorhandenen Schwefelatome an.

Schwefligsäureanhydrid, Schwefeldioxyd: SO^2.

Moleculargewicht: 64.

(In 100 Thln., S : 50,0, O : 50,0.)

Das Anhydrid der schwefligen Säure ist als das Verbrennungsproduct des Schwefels seit den ältesten Zeiten bekannt, und wurde als solches zum Räuchern und Bleichen verwendet. Es findet sich fertig gebildet in den vulcanischen Gasen.

Bildung. Schwefligsäureanhydrid bildet sich nicht nur beim Verbrennen des Schwefels, sondern auch beim Erhitzen schwefelhaltiger Substanzen an der Luft (Rösten von Kiesen und Blenden etc.). Dasselbe entsteht ferner beim Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden (z. B. Zink-, Blei-, Quecksilberoxyd), bei der Zerlegung der Thiosulfate durch Salzsäure, beim Erhitzen von Schwefelsäure oder von Schwefelsäureanhydrid zur Rothgluth etc. Um es darzustellen, erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit gewissen Metallen (Kupfer, Quecksilber, Silber), oder mit Kohle, oder mit Schwefel.

Darstellung. 1) **Kupfer und Schwefelsäure.** Zu diesem Zwecke wird das Kupfer in Gestalt von Drehspänen oder Blech benutzt, und damit ein Kolben (Fig. 79) halb angefüllt. Auf das Kupfer giesst man soviel englische Schwefelsäure, dass der Kolben damit $^1/_3$ gefüllt ist, und erhitzt das Gemisch

Fig. 79.



auf dem Drahtnetze oder dem Sandbade bis zur Gasentwickelung. Um ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhüten, ist alsdann das Feuer etwas zu mässigen. Das sich entwickelnde Gas wird zunächst, um es von mitgerissener Schwefelsäure zu befreien, durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche und dann, je nach dem Zwecke der Darstellung, in Wasser, Natriumcarbonatlösung etc. geleitet:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + 2H^2O + SO^2$$

Kupfer — Schwefelsäure — Kupfersulfat — Wasser — Schwefligsäureanhydrid

2) **Kohle und Schwefelsäure.** In dem durch Fig. 79 illustrirten Apparate erhitzt man grob gepulverte Holzkohle, welche mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt ist. Hierbei bildet sich neben Schwefligsäureanhydrid auch Kohlensäureanhydrid; letzteres beeinträchtigt jedoch weder die Darstellung von wässeriger schwefliger Säure, noch die von schwefligsauren Salzen, da es in beiden Fällen von den betreffenden Flüssigkeiten nicht absorbirt wird:

$$C + 2H^2SO^4 = CO^2 + 2H^2O + 2SO^2$$

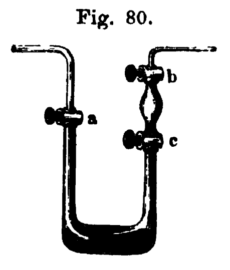
Kohle — Schwefelsäure — Kohlensäureanhydrid — Wasser — Schwefligsäureanhydrid

3) Schwefel und Schwefelsäure. 1 Thl. Schwefel wird mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure in dem durch Fig. 79 illustrirten Apparate erhitzt. Der Schwefel schmilzt zunächst und wird allmälig von der Schwefelsäure in Schwefligsäureanhydrid übergeführt:

$$\underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{3SO^2}$$

Will man Schwefligsäureanhydrid im flüssigen Zustande darstellen, so leitet man das nach der Methode 1 oder 3 bereitete Gas zunächst durch concentrirte Schwefelsäure, die man an Stelle des Wassers in die Waschflasche giesst, und dann, nachdem es auf diese Weise getrocknet ist, in ein mit gut schliessenden Glashähnen versehenes U-förmiges Rohr (Fig. 80), welches in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt wird.

Fig. 80.



Eigenschaften. Das Schwefligsäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches sich bei — 10° oder durch einen Druck von 3 Atmosphären in eine farblose, bei — 8° siedende und bei — 75° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit verwandelt. Das specifische Gewicht des gasförmigen Schwefligsäureanhydrids ist 2,213 (Luft = 1), oder 32 (H = 1), das des flüssigen Schwefligsäureanhydrids bei — 20° 1,49 (Wasser = 1). 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,862 g. Von Wasser wird das Gas leicht absorbirt zu einer stechend riechenden, stark sauer reagirenden Flüssigkeit (wässerigen schwefligen Säure). Ein Volum Wasser nimmt bei 15° 43,5 Volume Schwefligsäuregas auf und liefert eine Lösung vom specifischen Gewichte 1,046, entsprechend einem Gehalte von 9,54 Gew.-Proc, SO^2. Ein Volum Alkohol löst bei 15° 115,8 Volume Schwefligsäureanhydrid.

Aus der bei 0° gesättigten wässerigen Lösung scheiden sich Krystalle von der Formel: $SO^2 + 15H^2O = H^2SO^3 + 14H^2O$ [1]) ab, welche jedoch schon bei + 4° in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfallen. In wässeriger Lösung wird das Schwefligsäureanhydrid allmälig bei Luftzutritt in Schwefelsäure übergeführt; schneller vollzieht sich die Umwandlung in Schwefelsäure auf Zusatz von Chlor, Brom, Jod, welche sich dabei in ihre Wasserstoffverbindungen verwandeln, ebenso auch durch oxydirende Agentien, wie Chromsäure, Salpetersäure etc. Diese Neigung des Schwefligsäureanhydrids, durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in Schwefelsäure überzugehen, macht dasselbe zu einem kräftigen Reductionsmittel. Auf einen Reductionsprocess ist auch das Bleichen von Farbstoffen durch Schwefligsäureanhydrid zurückzuführen; indem das Schwefligsäureanhydrid sich hierbei mit dem Sauerstoffe des

---

[1]) Nach Geuther $H^2SO^3 + 6H^2O$.

Wassers verbindet, wird Wasserstoff frei gemacht, welcher mit jenen Farbstoffen farblose, durch Auswaschen mit Wasser zu entfernende Verbindungen eingeht:

$$SO^2 + 2H^2O = H^2SO^4 + 2H$$

Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Schwefelsäure, Wasserstoff

Werden diese farblosen Wasserstoffverbindungen durch Auswaschen nicht entfernt, so erscheint allmälig die Farbe wieder, indem der Sauerstoff der Luft dieselben unter Bildung von Wasser wieder oxydirt. Bisweilen beruht die durch Schwefligsäureanhydrid bewirkte Entfärbung auch nur auf der Bildung einer farblosen Verbindung des Farbstoffes mit schwefliger Säure. Bringt man daher diese entfärbten Gegenstände (z. B. Rosen) in verdünnte Schwefelsäure, so wird jene Verbindung wieder zerlegt und der Farbstoff in Folge dessen regenerirt.

Ausser zum Bleichen, findet das Schwefligsäureanhydrid auch als Antisepticum Verwendung, da es Pilze und Fäulnisskeime zerstört und in Folge dessen die hierdurch bedingten Gährungs- und Fäulnissprocesse verhindert. Das Schwefligsäureanhydrid dient daher zum Schwefeln des Weines, zum Conserviren von Fleisch und ähnlichen, leicht zersetzbaren Substanzen, als Desinfectionsmittel etc.

Im Sonnenlichte verbindet sich das Schwefligsäureanhydrid mit Chlor zu Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2, einer farblosen, bei 70 bis 71° C. siedenden Flüssigkeit von 1,659 specifischem Gewicht bei 20° C. Die gleiche Verbindung wird auch gebildet beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid und Chlor in Eisessig.

Das specifische Gewicht der wässerigen schwefligen Säure beträgt bei 15° C. nach Anthon:

Gehalt an SO^2	0,95	1,9	2,86	3,82	4,77	5,72	6,68	7,63	8,59	9,54
Specifisches Gewicht	1,005	1,009	1,013	1,016	1,02	1,023	1,027	1,031	1,036	1,046

Schweflige Säure, *Acidum sulfurosum*: H^2SO^3, ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in wässeriger Lösung und in Salzen. Aus letzteren abgeschieden, zerfällt sie sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet daher, je nachdem darin 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden, saure und neutrale Salze:

H^2SO^3	$KHSO^3$	K^2SO^3
Schweflige Säure	Saures schwefligsaures Kalium	Neutrales schwefligsaures Kalium

Die anorganischen, als Sulfite bezeichneten Salze der schwefligen Säure scheinen sich von einer Säure der Formel $SO^2\begin{cases}H\\OH\end{cases}$ abzuleiten, wogegen die zusammengesetzten Aether der schwefligen Säure (siehe II. organ. Theil) zum Theil als Abkömmlinge einer mit obiger Verbindung isomeren Säure der Formel $SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ aufzufassen sind.

Die Sulfite werden gebildet beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem eine Base oder ein kohlensaures Salz gelöst oder suspendirt ist, oder durch Wechselzersetzung zwischen einem Alkalisulfit und einem Metallsalze. Die sauren Sulfite sind sämmtlich in Wasser löslich, von den neutralen Sulfiten sind die der Alkalimetalle leicht in Wasser löslich, wogegen die der übrigen Metalle sich nur schwer oder gar nicht lösen. Durch Kohlensäure und Borsäure werden die Sulfite nicht zersetzt; Phosphorsäure und andere Mineralsäuren zerlegen sie unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Beim Erhitzen an der Luft, sowie durch Einwirkung von oxydirenden Agentien werden die Sulfite in Sulfate verwandelt. Bei Luftabschluss erhitzt, gehen die Sulfite in ein Gemisch von Sulfat und Sulfid über, z. B.:

$$4 Na^2SO^3 = 3 Na^2SO^4 + Na^2S.$$

Erkennung. Die schweflige Säure lässt sich leicht in ihren Lösungen und auch in ihren Salzen durch den stechenden Geruch ihres Anhydrids erkennen, welchen erstere an sich, letztere erst dann entwickeln, wenn sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen werden. Bringt man in das sich entwickelnde Gas ein Papier, welches mit Stärkekleister getränkt ist, dem etwas Kaliumjodat zugefügt wurde, so wird dasselbe selbst bei Gegenwart von sehr geringen Mengen von Schwefligsäureanhydrid gebläut (Jodstärke):

$$\underset{\text{Kaliumjodat}}{2KJO^3} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{5SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} = \underset{\text{Jod}}{J^2} + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{2KHSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4}$$

Durch einen Ueberschuss von Schwefligsäureanhydrid verschwindet die Blaufärbung wieder, indem das frei gemachte Jod, welches dieselbe bedingt, in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird:

$$\underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO^2} + \underset{\text{Jod}}{2J} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2HJ} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$

Letztere Reaction benutzt man auch, um den Gehalt einer Lösung an Schwefligsäureanhydrid maassanalytisch zu bestimmen; zu diesem Zwecke setzt man zu einer abgewogenen Menge derselben zunächst etwas Stärkekleister und dann aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter Umrühren so viel Jodlösung (in Jodkalium) von bekanntem Gehalte, bis eine bleibende Blaufärbung eintritt. Aus der Menge der verbrauchten Jodlösung lässt sich dann unter zu Grundelegung obiger Gleichung der Gehalt an SO^2 berechnen.

Da Schwefligsäureanhydrid durch Wasserstoff im *statu nascendi* in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, so lässt es sich auch durch die Bildung letzterer Verbindung erkennen:

$$SO^2 + 6H = H^2S + 2H^2O.$$

Zur Ausführung dieser Reaction bringt man etwas von der zu prüfenden Substanz in ein Reagensglas, in welchem durch schwefelfreies Zink und verdünnte, chemisch reine Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, und weist alsdann das gebildete Schwefelwasserstoffgas durch ein mit verdünntem Bleiessig getränktes Papier nach, welches man über das betreffende Reagensglas hält (Schwärzung durch gebildetes Schwefelblei).

Um schweflige Säure gewichtsanalytisch zu bestimmen, führt man dieselbe durch Chlorwasser oder Salpetersäure in Schwefelsäure über und bringt diese dann in Gestalt von Baryumsulfat (siehe Schwefelsäurebestimmung S. 138) zur Wägung.

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd: SO^3.

Moleculargewicht: 80.

(In 100 Thln., **S** : 40,0, **O** : 60,0.)

Bildung und Darstellung. Diese, fälschlicherweise auch als wasserfreie Schwefelsäure bezeichnete Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff, wenn beide Gase über erhitzten Platinschwamm geleitet werden (technisches Verfahren von Winkler, vergl. Pyroschwefelsäure).

Am leichtesten lässt sich das Schwefelsäureanhydrid darstellen durch gelindes Erhitzen von rauchender Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure: $H^2S^2O^7$), und Auffangen der Dämpfe in einer gut gekühlten, trocknen Vorlage. Schwefelsäureanhydrid wird auch erhalten durch Erhitzen vieler schwefelsaurer Salze, wie z. B. von Ferrosulfat, Antimonsulfat, saurem Kaliumsulfat etc., sowie endlich durch Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid:

H^2SO^4	+	P^2O^5	=	SO^3	+	$2HPO^3$
Schwefelsäure		Phosphorsäure-anhydrid		Schwefelsäure-anhydrid		Metaphosphor-säure

Eigenschaften. Das Schwefelsäureanhydrid bildet lange, durchsichtige Prismen, welche bei + 16° schmelzen und bei + 46° sieden. Specifisches Gewicht bei 13° C.: 1,9546 (Wasser = 1). Bei längerer Aufbewahrung unterhalb einer Temperatur von 25° verwandelt sich dasselbe in eine andere Modification, welche lange, seidenglänzende Nadeln bildet, die erst über 50° schmelzen und sich dabei wieder in die erstere Modification zurück verwandeln.

Das Schwefelsäureanhydrid zieht mit grosser Begierde Wasser an und verbindet sich damit zu Schwefelsäure: H^2SO^4. Diese Vereinigung vollzieht sich unter Zischen und starker Wärmeentwickelung, wenn man das Anhydrid in Wasser einträgt. An der Luft stösst es dicke weisse Nebel aus. Im vollkommen trocknen Zustande röthet das Anhydrid blaues Lackmuspapier nicht. Als Dampf durch glühende Röhren geleitet, zerfällt es in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff. Mit trocknem Chlorwasserstoff verbindet sich das Schwefelsäureanhydrid zu Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin: SO^3HCl, einer farblosen, bei 150 bis 157° C. siedenden Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,776 bei 18° C. Brom- und Jodwasserstoff liefern keine entsprechenden Verbindungen. Schwefel wird von dem Schwefelsäureanhydride, je nach den Mengenverhältnissen, mit blauer, grüner oder brauner Farbe gelöst

Schwefelsäure: H^2SO^4.

Acidum sulfuricum, Schwefelsäurehydrat, Schwefelsäuremonohydrat.

Moleculargewicht: 98.

(In 100 Thln., H : 2,04, S : 32,65, O : 65,31) oder (SO^3 : 81,63, H^2O : 18,37).

Geschichtliches. Schon der im 8ten Jahrhundert lebende Alchemist Geber scheint Schwefelsäure im unreinen Zustande dargestellt zu haben; die erste genauere Beschreibung ihrer Darstellung datirt jedoch erst aus dem 15ten Jahrhundert von Basilius Valentinus, welcher dieselbe aus Eisenvitriol bereitete. Das jetzt gebräuchliche Verfahren der Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel soll von Cornelius Drebbel gegen die Mitte des 18ten Jahrhunderts in England angewendet worden sein. Die Einführung der Bleikammern: 1746, ist das Verdienst von Roebuck und Garbett in Birmingham. Die richtige Zusammensetzung der Schwefelsäure ermittelte Lavoisier im Jahre 1777.

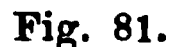
Vorkommen. Im freien Zustande findet sich die Schwefelsäure in Gewässern, welche in der Nähe von Vulcanen entspringen, da das von dem Wasser gelöste Schwefligsäureanhydrid durch den Sauerstoff der Luft allmälig zu Schwefelsäure oxydirt wird. So enthält z. B. der in den Anden entspringende Rio vinagre $^1/_{10}$ Proc., eine Quelle am Paramo de Ruiz in Neu-Granada sogar nahezu $^3/_{10}$ Proc. freier Schwefelsäure. Ein höchst merkwürdiges weiteres Vorkommen von freier Schwefelsäure ist das in dem Drüsensafte einer sicilianischen Schnecke, *Doleum galea*. Gebunden findet sich Schwefelsäure in den natürlichen Sulfaten, z. B. im Gyps: $CaSO^4 + 2H^2O$, Anhydrit: $CaSO^4$, Schwerspath: $BaSO^4$, Coelestin: $SrSO^4$, Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, etc.

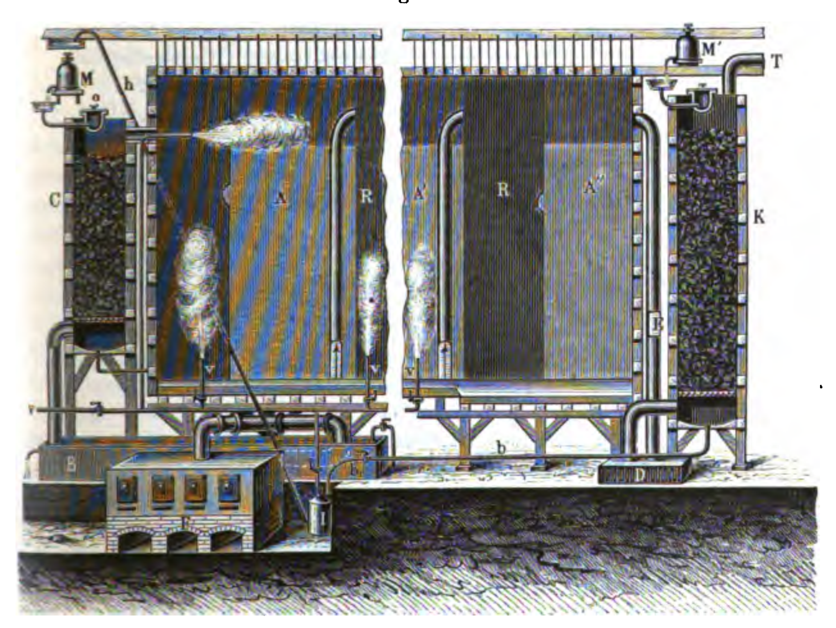
Bildung. Schwefelsäure wird gebildet beim Lösen von Schwefelsäureanhydrid in Wasser, beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200° C., sowie bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf Schwefel, Schwefelmetalle und schweflige Säure.

Darstellung. Die Darstellung dieser wichtigsten aller Säuren geschieht nur fabrikmässig, und zwar bildet dieselbe einen der Hauptfabrikationszweige der chemischen Industrie. Die Darstellung der Schwefelsäure basirt auf der Oxydation des Schwefligsäureanhydrids, welche sich mit Leichtigkeit vollzieht, wenn dasselbe mit Wasser, Luft und Salpetersäure zusammengebracht wird. Letztere wird hierbei allmälig zu Stickoxyd: NO, reducirt, welches alsdann durch atmosphärischen Sauerstoff wieder in höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs zurück verwandelt wird, die hierauf ihrerseits unter Rückbildung von Stickoxyd von Neuem oxydirend wirken.

Das zur Schwefelsäurefabrikation erforderliche Schwefligsäureanhydrid wird entweder durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkies erzeugt; dasselbe wird alsdann, gemischt mit atmosphärischer Luft, in die sogenannten Bleikammern — grosse viereckige, aus Bleiplatten zusammengefügte

und von einem hölzernen Gerüste umgebene Kammern — geleitet. Solcher Kammern sind gewöhnlich drei vorhanden, von denen die erste und letzte kleiner, die mittlere dagegen dem Rauminhalte nach die grösste ist. Der nöthige Wasserdampf (*v*, Fig. 81) wird unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären direct aus einem Dampfkessel in die Kammern geleitet. Die Salpetersäure wird entweder als solche in die erste Kammer gebracht, indem man dieselbe in einem dünnen Strahle aus Reservoiren, welche ausserhalb derselben stehen, auf Terrassen von Steingut, die sich innerhalb der ersten Kammer befinden, fliessen lässt, oder indem man gusseiserne Kästen oder Pfannen mit einem Gemische von Natriumnitrat und Schwefelsäure beschickt, dieselbe durch die Hitze des Schwefel- oder Kiesofens, über welchen sie gestellt sind, erwärmt, und die sich entwickelnden salpetersäurehaltigen Dämpfe in die erste Kammer einleitet. In den meisten Schwefelsäurefabriken befindet sich zwischen dem Kies- oder dem Schwefelofen und der ersten Kammer (Fig. 81), und ebenso hinter


Fig. 81.



der dritten Kammer je ein aus Bleiplatten zusammengefügter, innen mit einem Mantel aus feuerfesten Backsteinen ausgekleideter, 14 bis 15 m hoher Thurm, von denen der eine mit feuerfestem Materiale der (Glover-Thurm), der andere (der Gay-Lussac'sche Thurm) mit Coaksstücken gefüllt ist. Der hinter der letzten Bleikammer befindliche Thurm *K* (Gay-Lussac'scher Thurm), in welchem aus einem darüber befindlichen Reservoire *M'* concentrirte Schwefelsäure langsam niederfliesst, hat den Zweck, die aus der letzten Kammer austretenden, unverbrauchten niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs — nitrosen Gase —, die sich in der herabfliessenden Schwefelsäure auflösen, zu sammeln. Die aus dem Gay-Lussac'schen Thurme abfliessende, mit nitrosen Gasen gesättigte Schwefelsäure wird durch Luftdruck auf den zwischen dem Kies- oder Schwefelofen *F* und der ersten Bleikammer befindlichen Thurm *C*

(Glover-Thurm) gepumpt, um hier im Verein mit verdünnter Schwefelsäure — Kammersäure —, welche in einem darüber befindlichen Reservoire *M* enthalten ist, langsam niederzufliessen. In den unteren Theil dieses Thurmes wird direct das aus den Kies- oder Schwefelöfen kommende, mit Luft gemengte, heisse Schwefligsäureanhydrid eingeleitet; auf diese Weise wird die niederfliessende Schwefelsäure durch das sie durchströmende heisse Schwefligsäureanhydrid einestheils vollständig von Salpetersäure und anderen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs befreit — denitrirt —, anderentheils wird sie auch durch die hohe Temperatur der eintretenden Gase concentrirt. Aus dem Glover-Thurm gelangt dann das auf ungefähr 70° abgekühlte Schwefligsäureanhydrid in die erste Bleikammer, um hier weiter durch die vorhandene Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt zu werden.

Der Process, welcher sich innerhalb der Bleikammern vollzieht, ist noch nicht in seinen einzelnen Reactionen mit Sicherheit klar gelegt, jedoch dürfte derselbe im Wesentlichen durch folgende Gleichungen zu illustriren sein:

1)	SO^2	+	$2HNO^3$	=	H^2SO^4	+	$2NO^2$
	Schwefligsäure-anhydrid		Salpetersäure		Schwefelsäure		Untersalpeter-säure
2)	$3NO^2$	+	H^2O	=	$2HNO^3$	+	NO
	Untersalpetersäure		Wasser		Salpetersäure		Stickoxyd
3)	NO	+	O	=	NO^2		
	Stickoxyd		Sauerstoff		Untersalpetersäure		

---

1)	SO^2	+	$2HNO^3$			=	H^2SO^4	+	$2NO^2$
	Schwefligsäure-anhydrid		Salpetersäure				Schwefelsäure		Untersalpeter-säure
2)	$4NO^2$	+	H^2O			=	N^2O^3	+	$2HNO^3$
	Untersalpeter-säure		Wasser				Salpetrigsäure-anhydrid		Salpetersäure
3)	N^2O^3	+	SO^2	+	H^2O	=	H^2SO^4	+	$2NO$
	Salpetrig-säureanhydrid		Schweflig-säureanhydrid		Wasser		Schwefel-säure		Stickoxyd
4)	$2NO$	+	O	=	N^2O^3				
	Stickoxyd		Sauerstoff		Salpetrig-säureanhydrid				

Nach vorstehenden Gleichungen müsste eine kleine Menge Salpetersäure eine unbeschränkte Menge von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure verwandeln. In der Praxis ist dies jedoch nicht der Fall, da Verluste an Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs trotz der Anwendung des Gay-Lussac'schen und des Glover-Thurmes nicht zu vermeiden sind.

Fehlt es bei der Fabrikation der Schwefelsäure an Wasser, so bilden sich farblose, bei 73° C. schmelzende Krystalle von Nitrosulfonsäure, die sogenannten Bleikammerkrystalle: $HNSO^5 = SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\NO^2\end{matrix}\right.$, welche durch Wasser in Salpetrigsäureanhydrid und Schwefelsäure zerlegt werden:

$$2SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\NO^2\end{matrix}\right. + H^2O = 2H^2SO^4 + N^2O^3.$$

Die stärkste Schwefelsäure, welche sich in den Bleikammern darstellen lässt, die sogenannte Kammersäure, enthält 60 bis 64 Proc. H^2SO^4. Die

weitere Concentration derselben geschieht zunächst in Bleipfannen, bis die Säure 75 bis 77 Proc. H^2SO^4 enthält, und schliesslich in Platingefässen, welche die Gestalt eines Destillirapparates besitzen. An Stelle der Platinapparate hat man auch zur weiteren Concentration der Schwefelsäure dünne, möglichst gleichmässige Glasretorten, welche in grösserer Anzahl in Sandbädern erhitzt werden, verwendet.

Behufs Darstellung von arsenfreier Schwefelsäure ist es erforderlich, das zum technischen Betriebe verwendete Schwefligsäureanhydrid aus arsenfreiem Schwefel oder aus arsenfreiem Schwefelkies zu erzeugen, oder eventuell die arsenhaltige Kammersäure in geeigneter Weise von Arsen zu befreien. Zu letzterem Zwecke behandelt man die durch Herabfliessen aus engen Oeffnungen in Bleithürmen fein vertheilte Kammersäure mit Schwefelwasserstoff und entfernt das gebildete Schwefelarsen durch Filtration durch Sandfilter, oder man fügt der auf 70 bis 80° C. erwärmten Kammersäure eine dem Arsengehalte entsprechende Menge von Natriumthiosulfatlösung zu:

$$As^2O^3 + 3Na^2S^2O^3 = As^2S^3 + 3Na^2SO^4.$$

Eigenschaften. Reine Schwefelsäure: H^2SO^4, lässt sich weder durch Eindampfen, noch durch fortgesetztes Destilliren der wasserhaltigen darstellen. Die auf diese Weise möglichst concentrirte Säure, welche bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,842 besitzt, enthält immer noch 1,5 Proc. Wasser ($H^2SO^4 + {}^1/_{12} H^2O$). Kühlt man dieselbe jedoch auf 0° ab, so scheiden sich farblose, prismatische Krystalle der reinen Säure: H^2SO^4, aus, welche bei + 10,5° schmelzen und bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,8384 (Wasser von + 4° = 1) besitzen. Die einmal geschmolzene Säure bleibt gewöhnlich beim Erkalten, selbst auch bei niedrigerer Temperatur als 0°, flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet dieselbe ein farb- und geruchloses, dickflüssiges, nicht rauchendes Liquidum. Beim Erwärmen fängt sie bei 30 bis 40° in Folge Abgabe von Schwefelsäureanhydrid an zu rauchen, steigert man die Temperatur, so nimmt die Zerlegung in Schwefelsäureanhydrid und Wasser zu, bis ungefähr 3 Proc. Anhydrid abgegeben sind und dann bei 338° eine Säure, welche 1,5 Proc. Wasser enthält, ohne weitere Zersetzung destillirt.

Das specifische Gewicht letzterer Säure beträgt in Folge der durch die Wasseraufnahme verursachten Contraction 1,842 bei 15° C. Ueber 400° C. erhitzt, spaltet sich die Schwefelsäure in Schwefelsäureanhydrid: SO^3, und in Wasser; bei Rothgluth zerfällt sie in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff:

$$H^2SO^4 = SO^2 + H^2O + O.$$

Die concentrirte Schwefelsäure zieht mit grosser Begierde Wasser an, und wird daher häufig zum Trocknen von Gasen oder festen Körpern, sowie auch zum Concentriren von Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur benutzt, indem man dieselben zu diesem Zwecke in geschlossenen Räumen (Exsiccatoren) längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt. Auf die meisten organischen Körper wirkt sie zerstörend ein, indem sie ihnen die Elemente des Wassers entzieht und so aus einzelnen, wie Zucker, Holz etc., Kohle abscheidet, sie verkohlt. Bei dem Vermischen der con-

centrirten Schwefelsäure mit Wasser macht sich eine bedeutende Erwärmung und Verringerung des Volums (Contraction) bemerkbar, deren Maximum dem Hydrate $H^2SO^4 + 2H^2O$, dem sogenannten Schwefelsäuretrihydrat oder der Hexahydroxylschwefelsäure: $S(OH)^6$, entspricht. Dieser heftigen Erwärmung wegen ist die concentrirte Schwefelsäure bei der Verdünnung mit Wasser stets in einem dünnen Strahle unter Umrühren in das Wasser zu giessen. Nie verfahre man umgekehrt und giesse das Wasser in die Schwefelsäure!

Die Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche ebenso wie die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen liefert:

H^2SO^4	$NaHSO^4$	Na^2SO^4
Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Natrium	Neutrales schwefelsaures Natrium

Die Salze der Schwefelsäure werden Sulfate genannt.

Die meisten Metalle werden durch die Schwefelsäure gelöst und in schwefelsaure Salze übergeführt, und zwar geschieht dies bei Anwendung von kalter verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff

$$Zn + H^2SO^4 = 2H + ZnSO^4$$

Zink, Schwefelsäure, Wasserstoff, Zinksulfat

bei Anwendung von heisser, concentrirter Säure aber unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:

$$Cu + 2H^2SO^4 = SO^2 + 2H^2O + CuSO^4$$

Kupfer, Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Kupfersulfat

Auch die Salze der meisten anderen Säuren werden durch die Schwefelsäure zerlegt, indem die betreffende Säure abgespalten und schwefelsaures Salz gebildet wird, z. B.:

$$NaCl + H^2SO^4 = NaHSO^4 + HCl$$

Chlornatrium, Schwefelsäure, Saures Natriumsulfat, Chlorwasserstoff

Die Sulfate werden gebildet durch Neutralisation von Schwefelsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Metalle und die Mehrzahl deren Salze (vergl. oben), durch Oxydation der Schwefelmetalle etc. Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich; schwer löslich sind die des Calciums und Silbers, unlöslich oder fast unlöslich die des Baryums, Strontiums und Bleis. Die sauren Sulfate, von denen nur die der Alkalimetalle in Betracht kommen, gehen beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von Schwefelsäure, in neutrale Sulfate über. Im Allgemeinen sind die Sulfate in der Hitze sehr beständig; die Sulfate der Alkalimetalle, der alkalischen Erdmetalle und des Bleis werden selbst bei Glühhitze nicht verändert, die der übrigen Metalle zerfallen jedoch hierbei in Schwefligsäure-, Schwefelsäureanhydrid und Metalloxyd, oder Metall und Sauerstoff. Beim Glühen im Wasserstoffstrome oder mit Kohle, gehen

die meisten Sulfate in Sulfide über; nur wenige werden zu Metallen reducirt.

Erkennung. Die concentrirte Schwefelsäure ist leicht zu erkennen an ihrem hohen specifischen Gewichte, an der starken Erwärmung, welche man beim Vermischen mit Wasser beobachtet, an der Schwärzung von Zucker, Holz etc., sowie an der Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid bei dem Erhitzen mit etwas Kupfer. Um freie verdünnte Schwefelsäure nachzuweisen, verdampft man die zu prüfende Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen unter Zusatz von einem Körnchen Zucker. Ist freie Schwefelsäure vorhanden, so tritt eine Schwärzung des Rückstandes ein. Im freien und im gebundenen Zustande kennzeichnet sich ferner die Schwefelsäure durch die Fällung der Baryumsalze in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung; es wird hierdurch ein weisser, specifisch schwerer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat erzeugt, z. B.:

Na^2SO^4	+	$BaCl^2$	=	$2NaCl$	+	$BaSO^4$
Natriumsulfat		Chlorbaryum		Chlornatrium		Baryumsulfat

Schwefelsaure Salze, welche in Wasser und in Säuren unlöslich sind, werden zum Nachweise der Schwefelsäure durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat, oder besser und vollständiger durch Schmelzen mit der dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in kohlensaure Salze und schwefelsaures Natrium verwandelt. Die auf diese Weise erhaltene alkalische Lösung, im letzteren Falle die mit heissem Wasser aufgeweichte Schmelze, wird filtrirt, der Rückstand genügend ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und dieses alsdann mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure geschieht ebenfalls in Gestalt von Baryumsulfat (s. S. 138); zu diesem Zwecke fällt man stark verdünnte salzsaure Lösungen der Schwefelsäure oder des zu untersuchenden, Schwefelsäure enthaltenden Salzes mit Chlorbaryum, salpetersaure Lösungen dagegen mit Baryumnitrat. Im letzteren Falle ist das geglühte Baryumsulfat von mitgefälltem Baryumnitrat, welches selbst durch anhaltendes Auswaschen mit heissem Wasser nicht vollständig entfernt werden kann, durch Ausziehen mit Salzsäure und nochmaliges Auswaschen zu befreien.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure lässt sich leicht durch Titration mit Normal-Kalilauge oder mit titrirtem Barytwasser bewirken. Zu diesem Zwecke wägt man sich von der zu prüfenden Säure, je nach deren Concentration, 0,5 bis 10 g, genau ab, verdünnt sie mit Wasser, fügt einige Tropfen Lackmus- oder Rosolsäurelösung zu und lässt dann soviel Normal-Kalilauge oder titrirtes Barytwassers zufliessen, bis die Färbung eben aus Roth in Violett, bezüglich aus Blassgelb in Rosa übergeht. 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,056 g KOH entspricht 0,049 g H^2SO^4 und 171 Thle. $Ba(OH)^2$ entsprechen 98 Thln. H^2SO^4.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in den Sulfaten fehlen vorläufig Methoden von genügender Einfachheit.

Je nach der Reinheit und der Concentration der Schwefelsäure unterscheidet man im Handel rohe, reine und rauchende Säure.

I. Rohe Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum crudum s. anglicum.*

Die rohe, nach vorstehenden Angaben fabrikmässig dargestellte Schwefelsäure, führt gewöhnlich den Namen englische Schwefelsäure, weil sie zuerst in England gewonnen, und von dort aus nach dem Continente gebracht wurde. Dieselbe ist eine klare, farblose, bisweilen in Folge hineingefallener organischer Substanzen schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,830 bis 1,833, entsprechend einem Gehalte von 91,8 bis 93,1 Proc. H^2SO^4. Auf 0° abgekühlt, scheidet sie, namentlich wenn sie zuvor noch mit etwas Wasser verdünnt wird, grosse, farblose, bei 8,5° C. schmelzende, prismatische Krystalle des sogenannten Schwefelsäuredihydrats: $H^2SO^4 + H^2O$, oder der Tetrahydroxylschwefelsäure: $SO(OH)^4$, ab.

Die englische Schwefelsäure enthält in Folge ihrer fabrikmässigen Darstellung mannigfache Verunreinigungen; so z. B. stets Bleisulfat, welches bei der Verdünnung mit Wasser sich allmälig als ein weisser Niederschlag abscheidet, ferner kleine Mengen von Eisen, von schwefliger Säure, arseniger Säure, Arsensäure, seleniger Säure und bisweilen auch von Salpetersäure und anderen Oxyden des Stickstoffs.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der rohen Schwefelsäure ergiebt sich zunächst durch die Farbe, durch das richtige specifische Gewicht und die vollständige Flüchtigkeit; wenigstens dürfen einige Tropfen nach dem Verdunsten auf einem blanken Platinbleche nur einen kaum bemerkbaren Rückstand hinterlassen. Die weitere Prüfung beschränkt sich auf den Nachweis des Arsens, des Selens, der Salpetersäure und der Oxyde des Stickstoffs, welche die Anwendung der rohen Säure bisweilen beeinträchtigen.

Arsen. a. (Nach Bettendorf.) Die zu prüfende Schwefelsäure wird in einem Reagensglase mit einem gleichen Volume Wasser gemischt, hierauf diese erkaltete Mischung in die doppelte Menge einer kaltgesättigten Auflösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure[1]) gegossen, und das Ganze einige Zeit (30 bis 45 Minuten) **kalt** stehen gelassen. Es darf keine Bräunung oder Abscheidung brauner Flocken von metallischem Arsen erfolgen. Die Reaction tritt namentlich dann deutlich hervor, wenn man durch die Flüssigkeitsschicht hindurch gegen einen weissen Untergrund sieht, und damit die Färbung eines zuvor mit der Hälfte Wasser verdünnten gleichen Volums Zinnchlorürlösung, die sich in einem gleich weiten Reagensglase befindet, vergleicht. (Diese Arsenausscheidung ist nicht zu verwechseln mit einer Abscheidung rothen Selens!)

As^2O^3	+	$3SnCl^2$	+	$6HCl$	=	$2As$	+	$3SnCl^4$	+	$3H^2O$
Arsenigsäure-anhydrid		Zinnchlorür		Chlorwasserstoff		Arsen		Zinnchlorid		Wasser

[1]) Bereitet durch vollständiges Sättigen von zerriebenem Zinnchlorür, welches mit Salzsäure zu einem mässig dünnen Brei angeschüttelt ist, mit gewaschenem Chlorwasserstoffgase und Filtriren der stark rauchenden, blassgelblichen Lösung durch Asbest, nach mehrtägigem Absetzen.

b. (Bei Anwesenheit von Selen.) Die mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte Schwefelsäure gebe, nachdem das abgeschiedene Bleisulfat abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt worden ist, selbst nach längerem Stehen oder nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen keine gelbe Trübung oder gelbe Fällung von Schwefelarsen. Der hierdurch entstehende Niederschlag, welcher auch durch etwas Schwefelblei braun gefärbt sein kann, ist dadurch als schwefelarsenhaltig zu charakterisiren, dass man ihn nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Ammoniak- oder Ammoniumcarbonatlösung digerirt und das Filtrat mit Salzsäure sauer macht, wodurch das etwa gelöste Schwefelarsen wieder in gelben Flocken abgeschieden wird (s. S. 167).

Selen. Die mit dem doppelten Volume Wasser verdünnte Schwefelsäure gebe a) bei dem Vermischen mit dem halben Volume wässeriger schwefliger Säure nach längerem Stehen in der Kälte oder nach gelinder Erwärmung keine Rothfärbung von ausgeschiedenem Selen:

H^2SeO^3	+	$2SO^2$	+	H^2O	=	$2H^2SO^4$	+	Se
Selenige Säure		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Schwefelsäure		Selen

b) ebensowenig trete eine Rothfärbung bei dem Versetzen mit etwas Zinnchlorürlösung und gelindem Erwärmen der Mischung ein:

H^2SeO^3	+	$2SnCl^2$	+	$4HCl$	=	Se	+	$2SnCl^4$	+	$3H^2O$
Selenige Säure		Zinnchlorür		Chlorwasserstoff		Selen		Zinnchlorid		Wasser

Salpetersäure und Oxyde des Stickstoffs. Die zu prüfende Schwefelsäure wird mit einem gleichen Volume Wasser gemischt und zu der heissen Flüssigkeit vorsichtig Eisenvitriollösung derartig gegossen, dass keine Mischung, sondern nur eine Schichtung der beiden Flüssigkeiten bewirkt wird. Es darf sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, selbst nach längerer Zeit, keine braune Zone — Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriollösung — bemerkbar machen. Schwefelsäure, welche Selenigsäureanhydrid enthält, liefert bisweilen zwar eine ähnliche, jedoch mehr roth gefärbte Zone von ausgeschiedenem Selen, welches sich nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, als ein rothes Pulver absetzt. War die Reaction dagegen nur durch Salpetersäure veranlasst, so entsteht kein Niederschlag.

Anwendung. Die rohe Schwefelsäure findet in Künsten und Gewerben sowohl, als auch im Laboratorium eine überaus ausgedehnte Anwendung. Die bei weitem grössten Mengen dienen zur Darstellung von Natriumsulfat (s. Sodafabrikation), zum Aufschliessen der Phosphorite und anderen calciumphosphathaltigen Materialien und zur Gewinnung von Salpetersäure.

II. Reine Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum purum s. rectificatum.*

Auch die als rectificirte Schwefelsäure im Handel befindliche Säure pflegt nicht im pharmaceutischen Laboratorium, sondern nur in chemi-

schen Fabriken, und zwar durch Destillation der rohen, arsenfreien Säure bereitet zu werden. Letztere Operation wird in Retorten von möglichst dünnem und gleichmässigem Glase, welche direct mit einer Vorlage versehen sind, ausgeführt. Dabei tritt häufig ein heftiges, stossweises Kochen ein, indem sich bei einer gewissen Concentration Bleisulfat, welches die rohe Säure stets mehr oder minder gelöst enthält, auf dem Boden der Retorte absetzt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man weniger den Boden der Retorte, unter welchen man deshalb eine mehrere Centimeter dicke Sand- oder Aschenschicht bringt, als die nur von einer sehr dünnen Sandschicht umgebenen Seitenwände derselben. Nachdem circa $^1/_{10}$ überdestillirt ist, wird die Vorlage durch eine andere, vollkommen trockne, zuvor etwas erwärmte ersetzt und alsdann die Destillation so lange fortgesetzt, bis ungefähr noch $^1/_{10}$ der angewendeten rohen Säure in der Retorte vorhanden ist.

Eigenschaften. Die reine rectificirte Schwefelsäure ist eine farblose, geruchlose, ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,840 bis 1,842 bei 15° C., entsprechend 98,5 Proc. H^2SO^4. Sie besitzt somit die höchste Concentration, welche sich durch Destillation von Schwefelsäure erzielen lässt.

Prüfung. Die gute Beschaffenkeit der reinen Schwefelsäure ergiebt sich zunächst durch das richtige specifische Gewicht (die *Pharmac. germ. Ed. II.* lässt eine Säure von 1,836 bis 1,840 specifischem Gewicht anwenden), die vollkommene Flüchtigkeit und die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, selbst beim Erwärmen im Wasserbade. Die Anwesenheit von schwefliger Säure würde sich hierbei sowohl durch den Geruch, als auch durch die Blaufärbung eines darüber gehaltenen, mit jodsäurehaltigem Stärkekleister bestrichenen Papieres anzeigen (s. S. 180).

Blei. Die mit dem fünffachen Volume Alkohol gemischte Säure zeige weder sofort, noch nach längerem Stehen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Bleisulfat.

Metalle. Sättigt man die mit der 20fachen Menge Wasser verdünnte Säure durch Schwefelwasserstoff, so darf selbst auch nach längerem Stehen sich keine farbige Trübung oder Fällung bemerkbar machen. Auch nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, werde die verdünnte Säure durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht verändert.

Salpetersäure. Durch Eintragen der Säure in ein gleiches Volum Wasser, welches mit einem Tropfen Indigolösung blassblau gefärbt ist, werde diese Färbung, selbst nachdem die Mischung nahezu bis zum Kochen erhitzt ist, nicht verändert. Ebenso zeige sich bei der Ueberschichtung der Schwefelsäure mit einem gleichen Volum Eisenvitriollösung, selbst auch bei längerem Stehen, keine braune Zone.

Salzsäure. Die mit dem 20fachen Volum Wasser verdünnte Säure werde durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht getrübt.

Schweflige Säure und Oxyde des Stickstoffs. Die Säure in das vier- bis fünffache Volum Wasser, welches durch Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung blassrosa gefärbt ist, tropfenweise eingetragen, bewirke kein Verschwinden oder Erblassen der Färbung. Die *Pharmac. germ. Ed. II.* verlangt

nur, dass das erkaltete Gemisch aus 10 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser 3 bis 4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht sogleich entfärbt.

Arsen. Um sich von der Abwesenheit des Arsens zu überzeugen, kann man zunächst die unter englischer Schwefelsäure angegebenen Reactionen benutzen, welche äusserst geringe Spuren von Arsen anzeigen (die Bettendorf'sche Reaction lässt noch 0,02 mg Arsen deutlich erkennen). Soll die vollständige Abwesenheit von Arsen constatirt werden, so ist die Säure in dem Marsh'schen Apparate mit arsenfreiem Zink (siehe unter Arsen) zu prüfen.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt die Schwefelsäure auf folgende Weise auf Arsen prüfen: Ein Gemisch aus 2 ccm der zu untersuchenden Säure und 10 ccm Wasser wird in einem etwa 3 cm weiten Reagensglase mit einem Tropfen Jodlösung (bis zur schwachen Gelbfärbung, um Spuren von schwefliger Säure zu entfernen) versetzt, hierauf einige Stückchen arsen-, schwefel- und phosphorfreien Zinks zugefügt und nach Einschiebung eines losen Baumwollenpfropfens die Oeffnung des Reagensglases mit einem Blättchen weissen Filtrirpapiers bedeckt, welches in der Mitte mit einem 0,5 bis 0,75 cm im Durchmesser haltenden Tropfen concentrirter Silbernitratlösung (1 : 1) durchfeuchtet ist. Bei Abwesenheit von Arsen soll die mit Silbernitratlösung durchfeuchtete, vor Licht geschützte Stelle weder sogleich, noch nach Ablauf einer halben Stunde, sich gelb färben, noch von der Peripherie aus in Braun oder Schwarz übergehen.

Bei der Ausführung dieser Prüfung lasse man das in der angegebenen Weise hergerichtete Reagensglas senkrecht vor Licht geschützt stehen und beobachte von Zeit zu Zeit, ob eine Gelbfärbung der benetzten Stelle eintritt. Diese macht sich eventuell zunächst auf der Unterseite des Papiers bemerkbar und umgiebt sich erst bei weiterer Einwirkung mit einem braunen bis schwarzen Rande, welcher von der Peripherie sich allmälig nach der Mitte zu vergrössert und endlich die Gelbfärbung zum Verschwinden bringt. Ist Arsen nicht vorhanden, so bildet sich meist nach längerer Zeit nur ein brauner bis braunschwarzer Ring um den Silbernitratfleck, während der innere Raum ungefärbt oder nur schwach grau gefärbt erscheint. Als Arsenflecken können nur die Flecken angesprochen werden, bei welchen die charakteristische Gelbfärbung mit braunem bis braunschwarzem Rande auftritt. Benetzt man einen derartigen gelben Arsenfleck mit einem Tropfen Wasser, so geht er sofort in Schwarz über. Nach Poleck lassen sich durch vorstehende Reaction noch 0,005 mg Arsen nach 15 bis 20 Minuten durch einen deutlich gelben Fleck erkennen.

Diese für die Anwesenheit des Arsens charakteristische Gelbfärbung beruht auf der Bildung einer gelb gefärbten Doppelverbindung von Arsensilber mit Silbernitrat: $Ag^3As + 3AgNO^3$, welche bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf concentrirte Silbernitratlösung (1:1) entsteht:

$$\underset{\text{Arsenwasserstoff}}{AsH^3} + \underset{\text{Silbernitrat}}{6AgNO^3} = (Ag^3As + 3AgNO^3) + \underset{\text{Salpetersäure}}{3HNO^3}$$

Der Arsenwasserstoff verdankt seine Entstehung der Einwirkung des Wasserstoffs im *statu nascendi* (durch Wechselwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure gebildet) auf das als Arsenigsäureanhydrid eventuell in der Schwefelsäure vorhandene Arsen:

$$As^2O^3 + 12H = 2AsH^3 + 3H^2O.$$

Beim Befeuchten mit Wasser wird die gelbe Doppelverbindung ($Ag^3As + 3AgNO^3$) unter Abscheidung von metallischem Silber sofort zersetzt:

$$(Ag^3As + 3AgNO^3) + 3H^2O = 6Ag + H^3AsO^3 + 3HNO^3$$

Silber — Arsenige Säure — Salpetersäure.

Wirkt Arsenwasserstoff auf verdünnte Silbernitratlösung (1:5) ein, so tritt unmittelbar, in Folge Abscheidung von Silber, eine Schwärzung[1]) ein:

$$2AsH^3 + 12AgNO^3 + 6H^2O = 12Ag + 2H^3AsO^3 + 12HNO^3$$

Arsenwasserstoff — Silbernitrat — Wasser — Silber — Arsenige Säure — Salpetersäure

Phosphorwasserstoff verhält sich gegen concentrirte Silbernitratlösung (1:1) sehr ähnlich dem Arsenwasserstoff. indem er die Bildung einer gelben Doppelverbindung von Phosphorsilber mit Silbernitrat: ($Ag^3P + 3AgNO^3$), veranlasst, die beim Befeuchten mit Wasser ebenfalls unter Schwärzung (Silberabscheidung) eine Zersetzung erleidet. Aehnlich verhält sich auch der Antimonwasserstoff. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt in concentrirter Silbernitratlösung (1:1) die Bildung einer grünlich-gelben Doppelverbindung von Schwefelsilber mit Silbernitrat: ($Ag^2S + AgNO^3$), die beim Befeuchten mit Wasser jedoch zunächst völlig unverändert bleibt.

Da Phosphor-, Antimon- und Schwefelwasserstoff beim Zusammentreffen mit concentrirter Silbernitratlösung ähnliche Erscheinungen wie der Arsenwasserstoff hervorrufen, so ist somit zur Ausführung der Arsenprobe der *Pharm. germ. Ed. II.* ein Zink zu verwenden, welches arsen-, phosphor-, antimon- und schwefelfrei ist. Um die erforderliche Reinheit des anzuwendenden Zinks zu constatiren, dürfte es sich empfehlen, unter Anwendung einer notorisch reinen Schwefel- oder Salzsäure, durch Anstellung der Pharmacopoeprobe selbst (vergl. oben), die Indifferenz des mit dem zu prüfenden Zink entwickelten Wasserstoffgases gegen Silbernitratpapier festzustellen.

Verfasser dieses Buches pflegt sich bei der Prüfung der Arzneimittel und der Chemikalien auf Arsen mit Vorliebe der überaus leicht zu handhabenden und höchst empfindlichen Bettendorf'schen Probe (vergl. S. 188) zu bedienen. Die Prüfungsmethode der *Pharm. germ. Ed. II.*, welche noch empfindlicher ist als das Verfahren von Marsh, dürfte für manche praktischen Zwecke etwas zu rigoroser Natur sein.

Anwendung. Die reine Schwefelsäure dient zur Herstellung reiner Sulfate, zu arzneilichen Zwecken, als Reagens etc.

Normalschwefelsäure. Als Normalschwefelsäure bezeichnet man eine derartig verdünnte reine Schwefelsäure, dass in 1000 ccm derselben genau 49 g H^2SO^4, bezüglich in 1 ccm 0,049 g H^2SO^4, enthalten sind. Zur Herstellung einer solchen Normalsäure verdünnt man 51 bis 52 g reiner Schwefelsäure bis zum Liter und stellt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten derartig gegen Normalkali- oder Normalnatronlauge (s. dort) ein, dass 10 ccm Säure zur Neutralisation genau 10 ccm Normalalkalilösung erfordern. Zur Erkennung der Endreaction lassen sich Lackmuslösung, Rosolsäurelösung (1:100) und Phenolphtaleïnlösung (1:100) verwenden.

---

[1]) Auch reines Wasserstoffgas ruft in verdünnter und concentrirter Silbernitratlösung allmälig eine Schwärzung hervor.

An Stelle der Normalschwefelsäure verwendet man gegenwärtig in der Technik meist nur titrirte Schwefelsäure von beliebigem, jedoch genau festgestelltem Titer (s. Ammoniakbestimmung). Der Vorrath an Normalschwefelsäure und an titrirter Schwefelsäure werde in vollständig damit angefüllten, gut verschlossenen und mit Papier überbundenen Flaschen (à 500 g) im Keller aufbewahrt.

Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an Schwefelsäure-Anhydrid: SO^3, und Schwefelsäurehydrat: H^2SO^4, nach Bineau.

Aräometergrade Baumé	Specifisches Gewicht	Bei 15° C. Procente		Aräometergrade Baumé	Specifisches Gewicht	Bei 15° C. Procente	
		H^2SO^4	SO^3			H^2SO^4	SO^3
5	1,036	5,4	4,5	49	1,514	61,1	50,0
10	1,075	10,9	8,9	50	1,530	62,6	51,1
15	1,116	16,3	13,3	51	1,546	63,9	52,2
20	1,161	22,4	18,3	52	1,563	65,4	53,4
25	1,209	28,3	23,1	53	1,580	66,9	54,6
30	1,262	34,8	28,4	54	1,597	68,4	55,8
33	1,296	38,9	31,8	55	1,615	70,0	57,1
35	1,320	41,6	34,0	56	1,634	71,6	58,4
36	1,332	43,0	35,1	57	1,652	73,2	59,7
37	1,345	44,3	36,2	58	1,671	74,7	61,0
38	1,357	45,5	37,2	59	1,691	76,3	62,3
39	1,370	46,9	38,3	60	1,711	78,0	63,6
40	1,383	48,4	39,5	61	1,732	79,8	65,1
41	1,397	49,9	40,7	62	1,753	81,7	66,7
42	1,410	51,2	41,8	63	1,774	83,9	68,5
43	1,424	52,5	42,9	64	1,796	86,3	70,4
44	1,438	54,0	44,1	65	1,819	89,5	73,0
45	1,453	55,4	45,2	65,5	1,830	91,8	74,9
46	1,468	56,9	46,4	65,8	1,837	94,5	77,1
47	1,483	58,2	47,5	66	1,842	100,0 (?)	81,6
48	1,498	59,6	48,7				

Nach G. Lunge und P. Naef beträgt das specifische Gewicht der Schwefelsäure bei 15° C.:

Proc. H^2SO^4:	90,0	90,2	91,0	91,48	92,0	92,83	93,0	94,0	94,84	95,0
Specif. Gew.:	1,8185	1,8195	1,8241	1,8271	1,8294	1,8334	1,8339	1,8372	1,8387	1,8390
Proc. H^2SO^4:	95,97	96,0	97,0	97,7	98,0	98,39	98,66	99,0	99,47	100,0
Specif. Gew.:	1,8406	1,8406	1,8410	1,8413	1,8412	1,8406	1,8409	1,8403	1,8395	1,8384

III. Rauchende Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum fumans s. Oleum vitrioli, Vitriolöl.*

Diese, auch als **Nordhäuser Schwefelsäure** oder als **Vitriolöl** bezeichnete Säure ist ihrer Darstellungsweise nach die älteste der Schwefelsäuren. Sie führt den Namen Nordhäuser Schwefelsäure, weil sie früher am Fusse des Harzes, in der Gegend von Nordhausen, durch Destillation von wasserfreiem Eisenvitriol: $FeSO^4$, in thönernen Retorten dargestellt wurde.

Der entwässerte Eisenvitriol zerfällt bei der Destillation in Eisenoxyd, welches in den Retorten zurückbleibt — *Caput mortuum* oder *Colcothar vitrioli* —, sowie Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid, welche in Vorlagen, in denen sich wenig Wasser oder englische Schwefelsäure befindet, aufgefangen werden (Fig. 82):

$2FeSO^4$	=	Fe^2O^3	+	SO^2	+	SO^3
Ferrosulfat		Eisenoxyd		Schwefligsäure-anhydrid		Schwefelsäure-anhydrid

Jetzt wird die rauchende Schwefelsäure hauptsächlich in Böhmen fabricirt, und zwar ist man bei der Entwässerung des Eisenvitriols darauf bedacht, denselben durch fortgesetztes Rösten möglichst vollständig in Basisch-Ferrisulfat zu verwandeln, welches bei der Destillation in den erwähnten Apparaten kein Schwefligsäureanhydrid, sondern nur Schwefelsäureanhydrid liefert:

Fig. 82.



$2FeSO^4$	+	O	=	$Fe^2S^2O^9$
Ferrosulfat				Basisch-Ferrisulfat

$Fe^2S^2O^9$	=	Fe^2O^3	+	$2SO^3$
Basisch Ferrisulfat		Eisenoxyd		Schwefelsäureanhydrid

In neuerer Zeit wird nahezu reine Pyroschwefelsäure, $H^2S^2O^7$, als feste rauchende Schwefelsäure, nach dem Verfahren von Winkler, dargestellt. Zu diesem Zwecke leitet man die Dämpfe von englischer Schwefelsäure über rothglühende, poröse Steine:

$$H^2SO^4 = SO^2 + O + H^2O,$$

befreit das entstehende Gasgemenge von Wasser, indem man es durch Schwefelsäure leitet, die in einem Cokesthurme niederfliesst, und leitet endlich das Gemisch aus Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über glühenden platinirten Asbest. Das hierdurch gebildete Schwefelsäureanhydrid: SO^3,

$$SO^2 + O = SO^3,$$

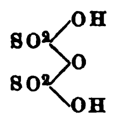
wird schliesslich von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und auf diese Weise in Pyroschwefelsäure, $H^2S^2O^7$, übergeführt:

$$H^2SO^4 + SO^3 = H^2S^2O^7.$$

Eigenschaften. Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist eine dicke, ölige, meist durch organische Substanzen mehr oder minder braun gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft dichte weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid ausstösst, welches sich mit dem Wasserdampfe der Atmosphäre zu Schwefelsäure vereinigt. Das specifische Gewicht guter käuflicher rauchender Schwefelsäure pflegt zwischen 1,86 und 1,87 zu schwanken. Die rauchende Schwefelsäure des Handels enthält als wesentlichsten, bisweilen ausschliesslichen Bestandtheil Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure: $H^2S^2O^7$, die als eine Verbindung gleicher Molecüle Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: $H^2SO^4 + SO^3$, oder als eine anhydrische Säure der Schwefelsäure:

$$2\,H^2SO^4 - H^2O = H^2S^2O^7,$$

angesehen werden kann. Derselben dürfte die Constitution:



zukommen.

Kühlt man die käufliche rauchende Schwefelsäure ab, so scheidet sich die Pyroschwefelsäure in grossen farblosen Krystallen aus, die bei 35⁰ schmelzen; die seit einiger Zeit in den Handel kommende krystallisirte, rauchende Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine strahlig-krystallinische Masse bildet, die erst bei gelinder Wärme zu einer schwach gelben, öligen Flüssigkeit schmilzt, besteht nahezu aus reiner Pyroschwefelsäure. Beim Erwärmen zerfällt die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid, daher die leichte Darstellung des letzteren aus rauchender Schwefelsäure:

$$H^2S^2O^7 = H^2SO^4 + SO^3.$$

Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt sich die Pyroschwefelsäure unter heftiger Wärmeentwickelung in Schwefelsäure:

$$H^2S^2O^7 + H^2O = 2\,H^2SO^4.$$

Prüfung. Die rauchende Schwefelsäure enthält stets kleinere oder grössere Mengen von Schwefligsäureanhydrid, häufig auch Selen und selenige Säure. Ein Arsengehalt, welcher nur durch die in den Vorlagen vorgelegte englische Schwefelsäure in die rauchende Schwefelsäure gelangen kann, ist nach den bei der ersteren angegebenen Methoden zu ermitteln. Es wird sich jedoch empfehlen, die mit Wasser verdünnte Säure vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff erst durch Erwärmen von Schwefligsäureanhydrid zu befreien.

Die richtige Concentration der rauchenden Schwefelsäure ergiebt sich durch das specifische Gewicht, meist auch schon durch das starke Rauchen der Säure an der Luft. Die sonstige gute Beschaffenheit documentirt sich durch die Flüchtigkeit; einige Tropfen auf einem Platinbleche erhitzt, dürfen nur einen sehr unbedeutenden Rückstand hinterlassen (Erkennung von Beimengungen, wie saures Kalium- und Natriumsulfat: $KHSO^4$, $NaHSO^4$ etc.).

Selen. Das gelöste Selen kann leicht durch das Auftreten eines röthlichen Niederschlags erkannt werden, welcher sich nach längerer Zeit aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser, Schwefelsäure und Alkohol abscheidet.

Ueber den Nachweis der selenigen Säure siehe unter roher Schwefelsäure.

Zur **Bestimmung des Anhydridgehaltes der rauchenden Schwefelsäure** wägt man sich in einem etwa 10 ccm fassenden, mit **gut eingepasstem** Deckel versehenen Platintiegel 5 bis 6 g genau ab, lüftet dann ein wenig den Deckel des Tiegels, lässt letzteren vorsichtig in ein Becherglas gleiten, welches ungefähr bis zu einem Drittel mit etwa 100 ccm Wasser gefüllt ist, und bedeckt das Becherglas **sofort** mit einem Uhrglase. Nach dem Erkalten verdünnt man die Säure auf 250 oder 500 ccm (das Uhrglas ist abzuspritzen), verwendet davon 50 ccm zur Titration (unter Anwendung von titrirtem Barytwasser oder von Normalalkali) und rechnet die zur Sättigung verbrauchte Alkalimenge auf Schwefelsäureanhydrid: SO^3, um. 171 Thle. $Ba(OH)^2$ = 80 Thln. SO^3; 1 ccm Normalkali- oder Normalnatronlauge = 0,04 g SO^3.

Anwendung. Die rauchende Schwefelsäure dient zum Auflösen von Indigo, zum Bleichen von Ozokerit, zur Darstellung von Anthrachinon- und anderen Sulfosäuren (in der Farbentechnik), zur Herstellung von Stiefelwichse etc.

Specifische Gewichte der rauchenden Schwefelsäure bei 20° C. nach Cl. Winkler.

Specifisches Gewicht	Gehalt an SO^3	Specifisches Gewicht	Gehalt an SO^3	Specifisches Gewicht	Gehalt an SO^3
1,835	75,31	1,880	82,81	1,925	85,06
1,840	77,38	1,885	82,97	1,930	85,57
1,845	79,28	1,890	83,13	1,935	86,23
1,850	80,01	1,895	83,43	1,940	86,78
1,855	80,95	1,900	83,48	1,945	87,13
1,860	81,84	1,905	83,57	1,950	87,41
1,865	82,12	1,910	83,73	1,955	87,65
1,870	82,41	1,915	84,08	1,960	88,22
1,875	82,63	1,920	84,56	1,965	88,92

Fernere Verbindungen des Schwefels.

Schwefelsesquioxyd: S^2O^3. Bläulich-grüne, dem Malachit ähnliche krystallinische Krusten. Darstellbar durch Eintragen von trockenen Schwefelblumen in frisch bereitetes flüssiges Schwefelsäureanhydrid:

$$SO^3 + S = S^2O^3.$$

Es zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid und Schwefel:

$$2S^2O^3 = 3SO^2 + S.$$

Ueberschwefelsäureanhydrid: S^2O^7. Oelige, bei 0° krystallinisch erstarrende Tropfen oder durchsichtige Nadeln darzustellen durch Vereinigung von trockenem Schwefligsäureanhydrid oder Schwefelsäureanhydrid mit Sauerstoff, unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes:

$$2SO^2 + 3O = S^2O^7.$$

Durch Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff; durch Wasser in Schwefelsäure und Sauerstoff.

Monothionige Säure, oder Hydroschweflige Säure: H^2SO^2. Gelbe, stark reducirend und in Folge dessen bleichend wirkende, leicht zersetzbare Flüssigkeit, zu erhalten durch Auflösen von Eisen oder Zink in wässeriger schwefliger Säure in einem verschlossenen Gefässe. Der hierdurch gebildete Wasserstoff bewirkt im *statu nascendi* eine Reduction der schwefligen Säure:

$$H^2SO^3 + 2H = H^2O + H^2SO^2.$$

Die Säure zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel:

$$2H^2SO^2 = SO^2 + 2H^2O + S.$$

Etwas beständiger als die freie monothionige Säure sind deren Salze. Das Natriumsalz: $NaHSO^2$ (nach Bernthsen $Na^2S^2O^4$), lässt sich darstellen, indem man in einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem Natriumsulfit Zinkspäne bis zur Sättigung auflöst, durch Abkühlen das gebildete Natrium-Zinksulfit: $Na^2Zn(SO^3)^2$, auskrystallisiren lässt und den Rest desselben durch Zusatz des dreifachen Volums starken Alkohols abscheidet. Beim Abkühlen dieser alkoholischen, zuvor filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Natriumsalz der monothionigen Säure als ein Brei feiner Nadeln aus, die auf einem Tuche zu sammeln, schnell abzupressen und im Vacuum zu trocknen sind. Alle diese Operationen sind bei möglichstem Luftabschlusse auszuführen, da das Salz mit Begierde Sauerstoff aufnimmt und in saures Natriumsulfit übergeht. Auch bei Luftabschluss zersetzt sich die Lösung desselben allmälig unter Bildung von Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3$,

$$2NaHSO^2 = Na^2S^2O^3 + H^2O.$$

Eine Lösung des rohen Natriumsalzes der monothionigen Säure dient in der Indigofärberei als Reductionsmittel.

Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure oder Dithionige Säure: $H^2S^2O^3$. Die unterschweflige Säure ist nicht im freien Zustande bekannt, sondern nur in ihren als Thiosulfate bezeichneten Salzen; von letzteren ist das Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$, das bekannteste. Man erhält dasselbe durch Kochen von Natriumsulfitlösung mit Schwefel:

$$Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3.$$

Natriumthiosulfat bildet sich ferner bei dem Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelnatriumlösung:

$$2Na^2S + 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 + S,$$

beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Natriumsulfit: Na^2SO^3, und Natriumsulfid: Na^2S,

$$Na^2SO^3 + Na^2S + 2J = Na^2S^2O^3 + 2NaJ,$$

sowie neben Natriumpolysulfid beim Kochen von Natriumhydroxyd mit Schwefel (vergl. S. 163 und 167). Versucht man die unterschweflige Säure durch eine

stärkere Säure — Salzsäure, Schwefelsäure — aus einem ihrer Salze abzuscheiden, so zerfällt sie alsbald in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel:

$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + SO^2 + S + H^2O.$$

Lösungen von Blei-, Silber-, Quecksilberoxydsalzen werden von den Salzen der unterschwefligen Säure zunächst weiss gefällt (Blei-, Silber-, Quecksilberthiosulfat); ein Ueberschuss an unterschwefligsaurem Salz löst die Niederschläge als Doppelverbindungen wieder auf, während sie sich beim Stehen, und noch schneller beim Erwärmen, zu schwarzen Schwefelverbindungen und schwefelsauren Salzen umsetzen. Das Verhalten gegen stärkere Säuren, sowie das gegen Metallsalze, dient zur Erkennung der Verbindungen der unterschwefligen Säure. Ueber die sonstigen Eigenschaften der Thiosulfate siehe Natriumthiosulfat.

Unterschwefelsäure oder Dithionsäure: $H^2S^2O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Das Mangansalz: MnS^2O^6, entsteht neben Mangansulfat: $MnSO^4$, wenn man Schwefligsäureanhydrid in Wasser leitet, in welchem fein vertheiltes Mangansuperoxyd: MnO^2, suspendirt ist:

$$4SO^2 + 3MnO^2 = MnS^2O^6 + 2MnSO^4.$$

Die erhaltene Lösung wird mit Baryumhydroxydlösung versetzt und hierdurch neben unlöslichem Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$, und Baryumsulfat: $BaSO^4$, lösliches unterschwefelsaures Baryum: BaS^2O^6, gebildet, welches nach dem Filtriren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird:

1) $MnS^2O^6 + 2MnSO^4 + 3Ba(OH)^2 = 3Mn(OH)^2 + 2BaSO^4 + BaS^2O^6.$

2) $BaS^2O^6 + H^2SO^4 = BaSO^4 + H^2S^2O^6.$

Die Lösung der Unterschwefelsäure lässt sich im Vacuum bis zum specifischen Gewichte 1,347 concentriren. Erwärmt, zerfällt die Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^2O^6 = SO^2 + H^2SO^4.$$

Durch stärkere Mineralsäuren werden die Salze der Unterschwefelsäure unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Sulfat zersetzt (Unterschied von den Thiosulfaten), z. B.:

$$Na^2S^2O^6 = Na^2SO^4 + SO^2.$$

Trithionsäure: $H^2S^3O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Das Kaliumsalz: $K^2S^3O^6$, wird neben Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$, erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von saurem Kaliumsulfit: $KHSO^3$, mit Schwefel bei 50 bis 60° digerirt wird:

$$6KHSO^3 + 2S = 2K^2S^3O^6 + K^2S^2O^3 + 3H^2O.$$

Vermuthlich entsteht hierbei zunächst Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$, und Schwefligsäureanhydrid, Verbindungen, welche direct zusammengebracht dasselbe Salz liefern:

$$2K^2S^2O^3 + 3SO^2 = 2K^2S^3O^6 + S.$$

Die freie Trithionsäure kann aus dem Kaliumsalze durch Zersetzung mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten werden; sie zerfällt jedoch schon in der Kälte in Schwefel, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^3O^6 = S + H^2SO^4 + SO^2.$$

Aehnlich verhalten sich auch die Salze der Trithionsäure bei Zusatz von Salzsäure.

Tetrathionsäure: $H^2S^4O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Die Natriumverbindung: $Na^2S^4O^6$, entsteht durch Eintragen von Jod in Natriumthiosulfatlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung:

$$2Na^2S^2O^3 + 2J = Na^2S^4O^6 + 2NaJ.$$

Aus dem Baryumsalze lässt sich durch Schwefelsäure die freie Säure abscheiden; dieselbe zerfällt jedoch leicht in Schwefel, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^4O^6 = 2S + H^2SO^4 + SO^2.$$

Pentathionsäure: $H^2S^5O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt(?). Die Säure soll entstehen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung von Schwefligsäureanhydrid:

$$5H^2S + 5SO^2 = H^2S^5O^6 + 5S + 4H^2O.$$

Beim Erwärmen ihrer Lösung zerfällt die Pentathionsäure in Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid.

Die Monothionige Säure, die Unterschweflige Säure und die sämmtlichen Polythionsäuren fungiren in ihren Salzen als zweibasische Säuren.

Selen, Se.

Atomgewicht 79, Moleculargewicht 158. Zwei-, vier- und sechswerthig.

Vorkommen. Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius in dem Bodensatze der Bleikammer der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik entdeckt. Obschon es in der Natur sehr verbreitet vorkommt, findet es sich doch stets nur in kleiner Menge, und zwar meist in Begleitung von Schwefel vor. Das Selen kommt vor in dem gediegenen Schwefel der Liparischen Inseln, in vielen Kiesen und Blenden, sowie in einigen Mineralien in Verbindung mit Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber und Wismuth: Clausthalit: $PbSe$, Selenkupfer: Cu^2Se, Selenkupferblei: $Cu^2Se + PbS$, Selensilber: Ag^2Se, Eukairit: $Cu^2Se + Ag^2Se$, Selenquecksilber: $HgSe$, Onofrit: $HgSe + 4HgS$, Selenwismuthglanz etc.

Darstellung. Am geeignetsten wird das Selen aus dem Selenschlamme (Absatz in den Bleikammern mancher Schwefelsäurefabriken) oder aus dem Flugstaube (Absatz in den Röstgascanälen jener Fabriken, welche selenhaltige Kiese verarbeiten) erhalten. Derartiges Material wird mit gleichviel Wasser und Schwefelsäure zu einem dünnen Breie angerührt, zum Kochen erwärmt und von Zeit zu Zeit mit etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat versetzt, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Die jetzt Selensäure: H^2SeO^4, enthaltende Lösung ist zunächst durch Eindampfen möglichst von Salpetersäure zu befreien und hierauf die Selensäure durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in selenige Säure: H^2SeO^3, überzuführen, wobei reichliche Mengen von Chlor entweichen. Aus der filtrirten Lösung wird das Selen durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid bei gelinder Wärme gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen durch Destillation gereinigt:

$$H^2SeO^4 + 2HCl = 2Cl + H^2O + H^2SeO^3,$$

$$H^2SeO^3 + 2SO^2 + H^2O = Se + 2H^2SO^4.$$

Aus dem ausgewaschenen Selenschlamme lässt sich das Selen auch durch Digeriren mit concentrirter Cyankaliumlösung extrahiren; es bildet sich hierbei

Selencyankalium: SeKCN, welches nach dem Filtriren durch Salzsäure zerlegt werden kann. Auch eine concentrirte Lösung von neutralem Kaliumsulfit löst in der Wärme das Selen in reichlicher Menge zu selenunterschwefligsaurem Kalium: K^2SSeO^3, aus welchem durch Salzsäure der gesammte Selengehalt abgeschieden werden kann.

Eigenschaften. Das Selen ist in mehreren allotropen Modificationen bekannt:

1) amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich, erhalten durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Selens. Spröde, schwarze Masse von muscheligem Bruche und 4,28 specifischem Gewichte. Ein in Schwefelkohlenstoff ebenfalls lösliches amorphes Selen erhält man als rothen Niederschlag durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine kalte Lösung von seleniger Säure;

2) in Schwefelkohlenstoff lösliches, krystallinisches Selen, erhalten durch Lösen des amorphen Selens in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung. Dunkelrothe, durchscheinende Krystalle von 4,5 specifischem Gewichte, welche isomorph sind den durch Schmelzen erhaltenen, monoklinen Prismen des Schwefels;

3) in Schwefelkohlenstoff unlösliches, körnig krystallinisches, graues Selen, erhalten durch längeres Erwärmen von amorphem oder von löslichem, krystallinischem Selen auf 100°, oder durch schnelles Abkühlen von geschmolzenem Selen auf 210° und längeres Verweilen bei dieser Temperatur. Bleigraue, krystallinische Masse von 4,5 specifischem Gewichte;

4) in Schwefelkohlenstoff unlösliches, blätteriges Selen. Mikroskopische, schwarze, blätterige Krystalle, welche sich aus concentrirter Selenkalium- oder Selennatriumlösung beim Stehen an der Luft abscheiden. Specifisches Gewicht 4,8. Die erste und zweite Modification des Selens gehen bei 90 bis 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch rasches Abkühlen in die erste. Das krystallinische Selen schmilzt bei 217° und verwandelt sich bei 700° in einen röthlichgelben Dampf. Specifisches Gewicht des Dampfes bei 1420° = 5,68 (Luft = 1), 79,0 (H = 1); bei 860° = 7,67, bei 1040° = 6,37 (Luft = 1). Das Selen zeigt somit, ähnlich dem Schwefel, bei niedrigeren Temperaturen eine anomale Dampfdichte.

Schwefelsäure löst das Selen mit grüner Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet es sich unverändert wieder aus. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme zu Selenigsäureanhydrid und verbreitet dabei einen Geruch, der an faulen Rettig erinnert. Alle Selenverbindungen liefern, mit wasserfreiem Natriumcarbonat auf der Kohle geschmolzen, denselben charakteristischen Geruch, sowie eine Schmelze, welche blankes Silber schwärzt, und mit Säuren übergossen übelriechendes Selenwasserstoffgas entwickelt. Zur weiteren Erkennung des Selens kann das Verhalten der selenigen Säure zu Schwefligsäureanhydrid (s. oben) dienen, in welche das Selen und seine Verbindungen leicht durch Kochen mit Salpetersäure oder Königswasser übergeführt werden können. Die Verbindungen des Selens haben mit denen des Schwefels eine sehr grosse Aehnlichkeit.

Selenwasserstoff: H^2Se. Farbloses, brennbares, sehr unangenehm riechendes Gas, welches sich dem Schwefelwasserstoff sehr ähnlich verhält, und entsprechend diesem durch Uebergiessen von Seleneisen oder Selenkalium mit Salzsäure dargestellt wird.

Selenigsäureanhydrid, SeO^2. Weisse glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen von Selen an der Luft oder im Sauerstoff entstehen.

Selenige Säure: H^2SeO^3. Farblose, säulenförmige Krystalle. Sie entsteht durch Auflösen des Selenigsäureanhydrids in Wasser oder von Selen in concentrirter Salpetersäure. Zweibasisch. Die Salze derselben heissen Selenite. Schwefligsäureanhydrid und Zinnchlorür scheiden daraus rothes Selen, Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelselen: SeS^2, ab.

Selensäure: H^2SeO^4. Farblose, der concentrirten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche bisher nur in einer 95 Proc. H^2SeO^4 enthaltenden Lösung vom specifischen Gewichte 2,62 erhalten wurde. Sie wird dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Selen oder selenige Säure bei Gegenwart von Wasser oder durch Zerlegen von selensaurem Kupfer oder selensaurem Blei durch Schwefelwasserstoff. Das Kaliumsalz entsteht durch Schmelzen von Selen mit Salpeter. Starke zweibasische Säure, deren Salze als Selenate bezeichnet werden. Ueber 280° erhitzt zerfällt sie in Sauerstoff und selenige Säure. Mit Salzsäure erhitzt, liefert sie unter Entwickelung von Chlor ebenfalls selenige Säure.

Tellur, Te.

Atomgewicht 125. Moleculargewicht 250. Zwei-, vier- und sechswerthig.

Vorkommen. Das im Jahre 1782 von Müller von Reichenbach entdeckte und später von Klaproth (1798) und Berzelius (1832) näher untersuchte Tellur findet sich nur sehr selten in der Natur vor. In kleinen Mengen kommt es gediegen vor, gewöhnlich aber in Verbindung mit Metallen: mit Gold und Silber im Schrifterz; mit Blei und Gold im Blättertellur; mit Silber im Weisstellur, mit Blei und Silber im Tellurblei; mit Wismuth im Tetradymit: $2Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$, etc.

Darstellung. Wismuthtellur wird mit Kaliumcarbonat geglüht, das gebildete Tellurkalium mit Wasser ausgelaugt und die Lösung der Luft ausgesetzt; hierdurch scheidet sich Tellur als graues Pulver ab, welches durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt wird.

Eigenschaften. Silberweisses, metallisch glänzendes, sprödes Element vom specifischen Gewichte 6,25 (Wasser = 1), bei 1440° 9,08 (Luft = 1). Es schmilzt bei 452° C. und verwandelt sich bei hoher Temperatur in einen goldgelben Dampf. In Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, löslich dagegen mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es ohne Geruch mit blauer Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid: TeO^2. Salpetersäure löst es als tellurige Säure: H^2TeO^3, die sich beim Verdünnen mit Wasser als weisser, voluminöser Niederschlag abscheidet. Aus der Lösung derselben in Salzsäure fällt Schwefligsäureanhydrid schwarzes Tellur; Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Schwefeltellur: TeS^2.

Die Tellurverbindungen werden erkannt: 1) Durch die leichte Reducirbarkeit auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme und den dabei auftretenden weissen Beschlag; bläst man mit der inneren Flamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme; 2) mit Kaliumcarbonat und Kohle zusammengeschmolzen entsteht Tellurkalium: K^2Te, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst, und mit Salzsäure unangenehm riechenden Tellurwasserstoff: H^2Te, liefert.

Tellurwasserstoff: H^2Te, und Tellursäure: $H^2TeO^4 + 2H^2O$, welche in farblosen Prismen krystallisirt, werden entsprechend den Selenverbindungen dargestellt.

Gruppe der Halogene.

Die Gruppe der Halogene oder Salzbildner umfasst vier in ihren Eigenschaften einander sehr ähnliche, einwerthige Elemente, das Chlor: Cl, das Brom: Br, das Jod: J und das Fluor: F, Elemente, welche die Fähigkeit besitzen, sich mit Wasserstoff zu Säuren — Haloidsäuren — und mit Metallen direct zu Salzen — Haloidsalzen — zu verbinden:

Cl	+	H	=	ClH
Chlor		Wasserstoff		Chlorwasserstoff
Na	+	Cl	=	NaCl
Natrium		Chlor		Chlornatrium

Chlor, Cl.

Atomgewicht 35,5. Moleculargewicht 71. Einwerthig.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure entdeckt, und nach der damals herrschenden phlogistischen Theorie als dephlogistisirte Salzsäure bezeichnet. Berthollet (1785) betrachtete das Chlor als eine Verbindung des Sauerstoffs mit Salzsäure und nannte dasselbe daher oxydirte Salzsäure, bis endlich 1809 bis 1810 durch die Untersuchungen von Gay-Lussac, Thénard und Davy dieses Gas als ein einfacher Körper erkannt und ihm der Name Chlor, seiner gelblichgrünen Farbe wegen (von *χλωρός*: grüngelb), beigelegt wurde.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur sehr verbreitet vor; seiner grossen Affinität wegen kommt es jedoch nie frei, sondern stets nur an Metall gebunden vor. Am häufigsten findet es sich als Chlornatrium: NaCl, Kochsalz; ferner kommt es in grösserer Menge vor als Chlorkalium: KCl, Sylvin; als Chlorkalium-Chlormagnesium: $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$, Carnallit; als Chlorcalcium-Chlormagnesium: $CaCl^2 + 2MgCl^2 + 12H^2O$, Tachhydrit, in letzteren Formen besonders in Stassfurt. Gebunden an Magnesium: $MgCl^2$, und an Calcium: $CaCl^2$, findet sich das Chlor im Meerwasser, in Salzsoolen und in manchen Quellwassern; ferner kommt es in kleinerer Menge vor in Verbindung mit Wasserstoff, Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Eisen.

Darstellung. 1) Die älteste und gebräuchlichste Methode der Darstellung des Chlors ist die, welche auf der Zersetzung des Braunsteins durch Salzsäure beruht:

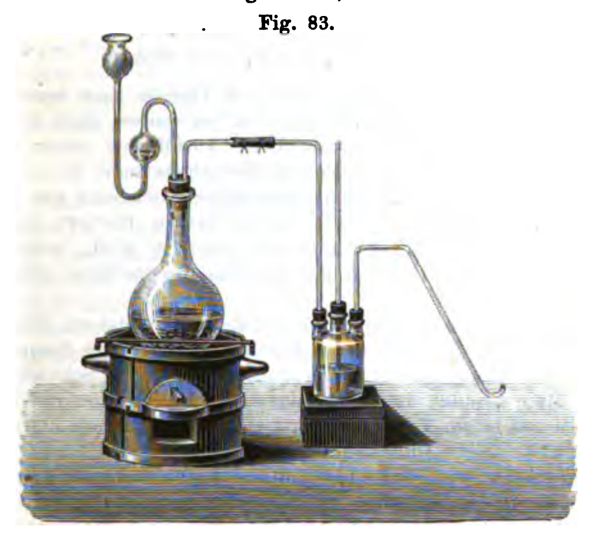
MnO^2	+	4HCl	=	$MnCl^2$	+	2Cl	+	$2H^2O$
Mangan-superoxyd		Chlor-wasserstoff		Mangan-chlorür		Chlor		Wasser

Diese Reaction verläuft jedoch in zwei Phasen, indem zunächst Manganchlorid: $MnCl^4$, gebildet wird, welches alsdann seiner geringen Beständigkeit wegen sofort in Manganchlorür: $MnCl^2$, und freies Chlor zerfällt:

a. $$MnO^2 + 4HCl = MnCl^4 + 2H^2O.$$
b. $$MnCl^4 = MnCl^2 + 2Cl.$$

Zur Darstellung des Chlors wird der Braunstein in haselnussgrossen Stücken in solcher Menge in einen Kolben (Fig. 83) gebracht, dass der letztere zur Hälfte oder zu zwei Drittel davon angefüllt ist, hierauf wird durch das Trichterrohr

Fig. 83.



so viel rohe Salzsäure zugegossen, dass sie den Braunstein nicht ganz bedeckt, und das Gemisch dann auf einem Sandbade oder einem Drahtnetze gelinde erwärmt. Das entweichende Gas wird, um es von Salzsäurespuren zu befreien, durch etwas Wasser geleitet, welches sich in einer Waschflasche befindet.

2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H^2SO^4}$$
$$= \underset{\text{Chlor}}{2Cl} + \underset{\text{Saures Natriumsulfat}}{2NaHSO^4} + \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Ein Theil gepulverterter Braunstein wird mit einem Theile Kochsalz gemischt, dieses Gemisch unter Umschwenken in einen geräumigen Kolben, welcher ein erkaltetes Gemisch aus drei Theilen englischer Schwefelsäure und drei Theilen Wasser enthält, eingetragen und das Ganze gelinde erwärmt.

3) Ausser aus Braunstein und Salzsäure lässt sich das Chlor im pharmaceutischen Laboratorium auch vortheilhaft aus Kaliumdichromat und Salzsäure darstellen:

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{dichromat}\\(294)}}{K^2Cr^2O^7} + \underset{\substack{\text{Chlorwasser-}\\\text{stoff}\\(511)}}{14HCl} = \underset{\substack{\text{Chlor}\\(213)}}{6Cl} + \underset{\substack{\text{Chrom-}\\\text{chlorid}}}{Cr^2Cl^6} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{kalium}}}{2KCl} + \underset{\text{Wasser}}{7H^2O}$$

Zu diesem Zwecke wird in einem Kolben (Fig. 83) ein Theil grob gepulverten Kaliumdichromats mit sechs Theilen roher Salzsäure übergossen und das Gemisch auf einem Sandbade oder einem Drahtnetze erwärmt.

294 Thle. Kaliumdichromat erfordern zur vollständigen Zerlegung im Sinne obiger Gleichung 511 Thle. Chlorwasserstoff, entsprechend circa 1600 Thln. roher, nur circa 32 Proc. HCl enthaltender Säure, um 213 Thle. freien Chlors zu liefern; 100 g Kaliumdichromat und 540 g rohe, 32 Proc. HCl enthaltende Salzsäure werden somit 72,4 g Chlor liefern, ein Quantum, welches theoretisch genügend wäre, um 18,1 Kilo Chlorwasser von 0,4 Proc. Chlorgehalt zu erzielen:

$$294 : 213 = 100 : x;\ x = 72,4$$
$$0,4 : 100 = 72,4 : x;\ x = 18100,0.$$

In der Praxis wird sich jedoch die der Theorie nach berechnete Menge von 72,4 g Chlor aus 100 g Kaliumdichromat bei weitem nicht erhalten lassen, denn einestheils sind bei der praktischen Ausführung dieser Darstellungsmethode kleine Verluste unvermeidlich, anderentheils findet die vollständige Zerlegung des Kaliumdichromats im Sinne obiger Gleichung nur sehr langsam statt, da als intermediäres Product das in rothen Blättern krystallisirende Kaliumchlorochromat: $K^2Cr^2O^6Cl^2$, gebildet wird, welches sich nur langsam durch die weitere Einwirkung der Salzsäure im Sinne obiger Gleichung zersetzt.

4) Um kleinere Mengen von Chlor auf bequeme Weise zu erhalten, bedient man sich des Chlorkalks, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Uebergiessen mit Essig oder mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Chlor entwickelt. Man benutzt dieses Verfahren zur Desinfection von Zimmern, indem man den auf einem Teller ausgebreiteten Chlorkalk mit einer verdünnten Säure übergiesst. (Siehe Chlorkalk.)

In der Technik wird das Chlor entweder aus Braunstein und Salzsäure oder nach dem Deacon'schen Chlorbereitungsprocesse gewonnen. Erstere Darstellungsmethode hat in der Neuzeit wieder mehr Anklang gefunden, nachdem es gelungen ist, einerseits die Manganrückstände leicht wieder in Mangansuperoxyd zu verwandeln, andererseits sie zur Darstellung von Chlorbaryum zu verwenden.

Die Regeneration des Mangansuperoxydes aus den Manganrückständen von der Chlorbereitung geschieht nach Weldon in der Weise, dass man die durch Zusatz von fein vertheiltem Calciumcarbonat von freier Säure und von Eisen befreite Manganchlorürlösung, nach dem Klären, in eiserne Cylinder bringt, dieselbe durch zugeleiteten Dampf auf 55° bis 75° erwärmt und sodann, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, mit Kalkmilch im Ueberschusse versetzt (auf 1 Mol. Mangan 1,5 bis 1,6 Mol. Kalk):

$$\underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl^2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl^2} + \underset{\text{Manganhydroxydul}}{Mn(OH)^2}$$

$$\underset{\text{Manganhydroxydul}}{Mn(OH)^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Nach vollendeter Oxydation des zunächst durch den Kalkzusatz erzeugten Manganhydroxyduls zu Mangansuperoxyd wird der schwarze Manganschlamm zum Absetzen in Klärgefässe gebracht, die überstehende Chlorcalciumlösung möglichst getrennt, und der Absatz von Neuem zur Chlorentwickelung verwendet.

Etwas langsamer, als nach dem Verfahren von Weldon, wird das durch Kalkmilch aus den Manganlaugen abgeschiedene Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$,

auch durch den Sauerstoff der Luft in Mangansuperoxyd übergeführt, wenn es im feuchten Zustande damit in genügende Berührung gebracht wird.

Die Chlorgewinnung nach Deacon geschieht durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff und Luft über Ziegelsteine, welche mit Kupfersulfatlösung getränkt und auf 370° bis 400° erhitzt sind:

$$2\,HCl + O = H^2O + 2\,Cl.$$

Das Kupfersulfat bleibt bei diesem Processe anscheinend unverändert, da es dabei stets regenerirt [1]) wird, und kann daher lange Zeit zu diesem Zwecke verwendet werden. Das auf diese Weise gewonnene Chlor ist natürlich durch den Stickstoff der Luft verdünnt.

Aehnlich wie auf Chlorwasserstoff wirkt der Sauerstoff der Luft auch auf wasserfreies Chlormagnesium: $MgCl^2$, ein; letzteres geht in Folge dessen beim Erhitzen im Luftstrome, unter Entwickelung von Chlor, in Magnesiumoxyd: MgO, über:

$$MgCl^2 + O = MgO + 2\,Cl.$$

Soll das Chlor über einer Sperrflüssigkeit aufgefangen werden, so bedient man sich hierzu des warmen Wassers, da es in kaltem Wasser reichlich löslich ist und da es andererseits sich mit Quecksilber verbindet. Will man das Gas vollkommen rein und trocken erhalten, so leitet man das durch Waschen mit Wasser gereinigte Chlor zunächst durch eine zweite, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche und schliesslich durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Bimssteinstückchen, die mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet sind, gefüllt ist. Das auf diese Weise vollständig von Feuchtigkeit befreite Gas ist sodann durch ein rechtwinkelig gebogenes Rohr auf den Boden einer vollkommen trockenen Flasche zu leiten und die Entwickelung so lange fortzusetzen, bis die Luft durch das specifisch schwerere, sich am Boden ansammelnde Chlor allmälig vollständig verdrängt ist, was sich an der Farbe leicht erkennen lässt.

Eigenschaften. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei normalem Drucke ein grünlich-gelbes Gas von erstickendem, selbst in sehr verdünntem Zustande die Athmungsorgane heftig angreifendem Geruche. Durch Abkühlung auf — 40° oder durch einen Druck von 4 Atmosphären bei + 15° lässt es sich zu einer grünlich-gelben, mit

---

[1]) Nach Wislicenus wird das Kupfersulfat: $CuSO^4 + H^2O$ oder $Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{O.SO^3H}}$, hierbei zunächst in Chlorkupfersulfat: $Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{O.SO^3H}}$, verwandelt, welches alsdann bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$2\,Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{O.SO^3H}} = 2\,Cl + {\genfrac{}{}{0pt}{}{CuO.SO^3H}{CuO.SO^3H}}$$

zerfällt. Letzteres Sulfat geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Chlorwasserstoff in Kupfer- und Chlorkupfersulfat über, die ihrerseits hierauf bei Zutritt von weiterem Chlorwasserstoff wieder obiges Sulfat liefern, mit welchem dann von Neuem dieser Umwandlungsprocess beginnen kann:

$${\genfrac{}{}{0pt}{}{CuO.SO^3H}{CuO.SO^3H}} + HCl + O = Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{O.SO^3H}} + Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{O.SO^3H}}$$

$$Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{O.SO^3H}} + Cu{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{O.SO^3H}} + HCl = 2\,Cl + H^2O + {\genfrac{}{}{0pt}{}{CuO.SO^3H}{CuO.SO^3H}}.$$

Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit verdichten, welche ein specifisches Gewicht von 1,33 (Wasser = 1) hat, und bei — 33,6° siedet. Bei —102° C. erstarrt das Chlor zu einer gelben krystallinischen Masse. Das specifische Gewicht des Chlorgases ist gleich 2,45 (Luft = 1) oder 35,5 (H = 1). Bis zu einer Temperatur von 1200° C. zeigt das Chlor die normale Dichte von 2,45, bei 1400° C. verringert sich jedoch dieselbe auf 2,02, indem ein Theil der Chlormolecüle zu freien Chloratomen zerfällt. 1 Liter Chlorgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,17344 g. Es ist nicht brennbar.

In Wasser löst es sich je nach der Temperatur desselben in grösserer oder geringerer Menge auf; so löst Wasser von:

10°	2,585	Volume Chlor
15°	2,368	„ „
20°	2,156	„ „
25°	1,950	„ „
30°	1,750	„ „

Das Chlor besitzt eine sehr grosse Verwandtschaft zu anderen Elementen; es wirkt daher auf fast alle Körper verändernd ein. Mit allen Elementen geht das Chlor Verbindungen ein; mit den meisten vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bisweilen sogar unter heftiger Licht- und Wärmeentwickelung (Phosphor, Zinn, Antimon). Nur mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff geht es direct keine Verbindung ein. Je nach der Menge des in den Chlorverbindungen, speciell den Chlormetallen, vorhandenen Chlors bezeichnet man dieselben als Chlorüre oder Chloride, oder als Einfach- oder Mehrfach-Chlorverbindungen. Die Darstellung der verschiedenen Chlorüre und Chloride kann sowohl durch directe Vereinigung des Chlors mit den betreffenden Elementen, als auch durch Lösen der Metalle, Oxyde, Hydroxyde oder der kohlensauren Verbindungen in Salzsäure geschehen. Unlösliche Chlorverbindungen erhält man als Niederschläge, wenn zu der Lösung des mit Chlor zu verbindenden Metalles Salzsäure oder eine lösliche Chlorverbindung zugefügt wird.

Eine besonders starke Affinität besitzt das Chlor zum Wasserstoff, mit dem es, wenn es im freien Zustande damit gemischt wird, sich im zerstreuten Tageslichte allmälig, im Sonnenlichte augenblicklich, und zwar unter heftiger Explosion, zu Chlorwasserstoff vereinigt. Diese Verwandtschaft ist so gross, dass das Chlor den Wasserstoff auch aus dessen Verbindung abscheidet, um sich damit zu vereinigen. Diese Einwirkung vollzieht sich bei einfachen Wasserstoffverbindungen in der Weise, dass der Wasserstoff dem betreffenden Körper unter Bildung von Chlorwasserstoff entzogen und das damit verbundene Element in Folge dessen frei gemacht wird; z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff:

$$H^2S + 2Cl = S + 2HCl,$$

ferner bei der Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl und andere Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen; in letzterem Falle findet sofort Entzündung unter Bildung schwarzer Kohlenstoffwolken statt.

In Folge der grossen Verwandtschaft, welche das Chlor zum Wasserstoff besitzt, wird auch der Sauerstoff aus mancher seiner Verbindungen durch Chlor in Freiheit gesetzt, um dann seinerseits oxydirend zu wirken; z. B. aus dem Wasser, und zwar im Sonnenlichte, sowie auch bei höherer Temperatur, besonders leicht bei Gegenwart leicht oxydirbarer, sowohl organischer, als auch anorganischer Substanzen:

$$H^2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

Das Chlor wird hierdurch, indem es aus dem Wasser Sauerstoff frei macht, zu einem kräftigen Oxydationsmittel. Auf diese Eigenschaft ist die bleichende Wirkung, welche das Chlor auf organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser ausübt, sowie die Zerstörung von Miasmen und Ansteckungsstoffen und die dadurch bedingte Anwendung des Chlors als vortreffliches Desinfectionsmittel zurückzuführen.

Viele, besonders organische Verbindungen werden unter Umständen durch Chlor auch in der Weise verändert, dass denselben ein oder mehrere Atome Wasserstoff entzogen werden, welche als Chlorwasserstoff austreten, während an ihrer Stelle eine gleiche Anzahl von Chloratomen eintritt. Einen derartigen Process bezeichnet man als Substitution, den entstandenen Körper als ein Substitutionsproduct des früheren:

$$\underset{\text{Methan}}{CH^4} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Chlormethan}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

Derartige Substitutionen von Chlor finden auch bei dem Bleichen von Geweben etc. durch Chlor in dem Falle statt, wenn letzteres nicht in genügender Verdünnung oder nicht mit ausreichender Vorsicht angewendet wird. Es tritt dann Chlor in die Zusammensetzung des zu bleichenden Stoffes substituirend, d. h. Wasserstoff ersetzend, ein und bewirkt, da es nicht durch einfaches Waschen wieder entfernt werden kann, bei der Aufbewahrung jenes Stoffes eine allmälige Zerstörung des Gewebes, indem sich eine Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure vollzieht.

Ueber das Verhalten des Chlors gegen die Hydroxyde der Alkalimetalle s. S. 230, gegen deren Carbonate unter Natriumhypochlorit.

Erkennung. Das freie Chlor lässt sich leicht durch seine Farbe, den erstickenden Geruch, sowie die bleichende Wirkung erkennen, die es auf organische Farbstoffe ausübt. Kleine Mengen von freiem Chlor können durch ein mit Jodkaliumstärkekleister getränktes Papier, welches in das zu untersuchende Gas oder in die zu prüfende Flüssigkeit eingetaucht wird, erkannt werden. Jede Spur freien Chlors macht eine entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium frei, welches seinerseits sich durch Blaufärbung der Stärke (Jodstärke) bemerkbar macht:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Jod}}{J}$$

Ein Ueberschuss von Chlor zerstört die blaue Jodstärke wieder. Brom, Salpetrigsäureanhydrid, Ozon etc. verursachen eine gleiche Reaction.

In Wasser, Salzsäure und anderen Flüssigkeiten ist freies Chlor auch daran zu erkennen, dass es Blattgold allmälig auflöst (s. Salzsäure). Auch durch das Verhalten gegen schweflige Säure, welche dadurch in Schwefelsäure verwandelt wird, kann freies Chlor erkannt werden. Selbstredend muss die dazu verwendete wässerige schweflige Säure absolut frei von Schwefelsäure, also frisch bereitet sein:

$$2Cl + 2H^2O + SO^2 = 2HCl + H^2SO^4.$$

Die Erkennung des gebundenen Chlors in der Chlorwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden Chlormetallen geschieht in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat, welches damit einen weissen, käsigen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber liefert:

HCl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	HNO^3
Chlorwasserstoff		Silbernitrat		Chlorsilber		Salpetersäure

Letzterer Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung, in letzterer jedoch nur dann, wenn er zuvor genügend durch Auswaschen von freier Säure befreit ist. Mercuronitratlösung giebt mit löslichen Chlormetallen einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, Calomel: Hg^2Cl^2, welcher unlöslich in verdünnten Säuren, löslich dagegen in Chlorwasser ist. In Wasser und Salpetersäure unlösliche Chlormetalle werden durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung oder durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in lösliches Chlornatrium verwandelt, z. B.:

$PbCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$PbCO^3$	+	$2NaCl$
Chlorblei		Natriumcarbonat		Bleicarbonat		Chlornatrium

Die Flüssigkeit — in letzterem Falle die mit Wasser aufgeweichte Schmelze — ist alsdann zu filtriren; das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, liefert dann die charakteristische Fällung.

Brom- und Jodverbindungen werden ebenfalls von Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung gefällt, jedoch besitzen diese Niederschläge eine gelbe Farbe, auch ist das Bromsilber in Ammoniak weniger löslich als das Chlorsilber, das Jodsilber darin fast unlöslich.

Um Chlor neben Brom und vielleicht auch neben Jod in Haloïdsalzen nachzuweisen, destillirt man die zu untersuchende, vollkommen trockene Substanz mit einer gleichen Menge Kaliumdichromat und der dreifachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Chlor bilden sich braunrothe Dämpfe von Chlorchromsäure, während Brom und Jod im freien Zustande abgeschieden werden (siehe *Kalium bromatum*):

	$4NaCl$	+	$K^2Cr^2O^7$	+	$6H^2SO^4$		
	Chlornatrium		Kaliumdichromat		Schwefelsäure		
= $4NaHSO^4$	+	$2KHSO^4$	+	$2CrO^2Cl^2$	+	$3H^2O$	
Saures Natriumsulfat		Saures Kaliumsulfat		Chlorchromsäure		Wasser	

Uebersättigt man das Destillat mit Ammoniak, so liefern Brom und Jod farblose Lösungen von Brom- und Jodammonium, wogegen die Chlorchromsäure sich darin mit gelber Farbe zu Ammoniumchromat löst, eine Färbung, welche auf Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction, in Folge der Bildung von Ammoniumdichromat, noch mehr hervortritt:

1) $CrO^2Cl^2 + 4NH^4.OH = 2NH^4Cl + (NH^4)^2CrO^4 + 2H^2O$

CrO^2Cl^2	$4NH^4.OH$	$2NH^4Cl$	$(NH^4)^2CrO^4$	$2H^2O$
Chlor-chromsäure	Ammonium-hydroxyd	Chlor-ammonium	Ammonium-chromat	Wasser

2) $2(NH^4)^2CrO^4 + 2C^2H^4O^2 = (NH^4)^2Cr^2O^7 + 2C^2H^3(NH^4)O^2 + H^2O$

$2(NH^4)^2CrO^4$	$2C^2H^4O^2$	$(NH^4)^2Cr^2O^7$	$2C^2H^3(NH^4)O^2$	H^2O
Ammonium-chromat	Essigsäure	Ammonium-dichromat	Ammonium-acetat	Wasser

Nach Vortmann kann der Nachweis von Chlor neben Brom auch in folgender Weise geführt werden: Man dampfe 1 Thl. des Gemenges von Chlorid und Bromid mit 125 Thln. zwei- bis dreiprocentiger Essigsäure und einer zum Austreiben des Broms genügenden Menge Bleisuperoxyd im Wasserbade zur Trockne ein, wiederhole das Eindampfen zweimal, je mit der gleichen Menge Essigsäure derselben Concentration, nehme hierauf den Verdampfungsrückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf, filtrire, wasche das Ungelöste mit heissem Wasser aus und prüfe das Filtrat mit Silbernitratlösung auf Chlor. Zum Nachweise von Chlor neben Brom und Jod dampfe man nach Vortmann das Gemenge der Halogenverbindungen zunächst zur Austreibung des Jods mehrere Mal mit Mangansuperoxyd und fünfprocentiger Essigsäure auf dem Wasserbade ein und behandle dann den Verdampfungsrückstand, zur Entfernung des Broms, mit Bleisuperoxyd und 2,5 procentiger Essigsäure, wie oben erörtert ist.

Um Chlor neben Jodmetallen nachzuweisen, fällt man am besten die salpetersäurehaltige Lösung beider Verbindungen mit Silbernitrat, schüttelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak und fügt zu der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit Salpetersäure bis zur sauren Reaction, wodurch das gelöste Chlorsilber wieder als weisser, käsiger Niederschlag abgeschieden wird. Das Jodsilber wird, wie schon erwähnt, von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst.

Fast alle Chlormetalle zerfallen bei dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz und Chlorwasserstoff; mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, liefern sie freies Chlor:

$KCl + H^2SO^4 = KHSO^4 + HCl$

KCl	H^2SO^4	$KHSO^4$	HCl
Chlorkalium	Schwefelsäure	Saures Kalium-sulfat	Chlorwasser-stoff

$2KCl + MnO^2 + 3H^2SO^4 = 2KHSO^4 + MnSO^4 + 2H^2O + 2Cl$

$2KCl$	MnO^2	$3H^2SO^4$	$2KHSO^4$	$MnSO^4$	$2H^2O$	$2Cl$
Chlor-kalium	Mangan-superoxyd	Schwefel-säure	Saures Kaliumsulfat	Mangan-sulfat	Wasser	Chlor

Bringt man etwas von einem Chlormetall in eine Phosphorsalzperle, welcher man zuvor etwas Kupferoxyd zugesetzt hat, und erhitzt von Neuem, so erscheint der Saum der Flamme blaugrün gefärbt von sich verflüchtigendem Chlorkupfer. Brom- und Jodmetalle verhalten sich ähnlich.

Ueber die Erkennung des Chlors in organischen Verbindungen, welche direct nicht durch Silbernitrat geschehen kann, siehe II. organischen

Theil, über die quantitative Bestimmung des freien Chlors unter *Aqua chlori*, über die des gebundenen Chlors S. 137 u. 138, sowie unter Silber.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlors ist zu vermeiden, die mit Salpetersäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen oder einzudampfen, ehe man eine genügende Menge Silbernitratlösung zugefügt hat, da anderenfalls sich kleine Mengen von Salzsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen können. Eine ähnliche Vorsicht ist bei dem Auflösen von in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen in Salpetersäure zu beobachten. Die quantitative Bestimmung des Chlors in Substanzen, die in Wasser und Salpetersäure unlöslich sind, ist entsprechend der qualitativen Prüfung auszuführen. So sind z. B. Quecksilberchlorür und Chlorblei zuvor mit reiner Natriumcarbonatlösung zu digeriren, Chlorsilber ist mit der drei- bis vierfachen Menge Natriumcarbonat im Porcellantiegel zu schmelzen, oder mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure in metallisches Silber und Chlorwasserstoff überzuführen. In Lösungen von Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Antimonchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid sind die Metalle vor der Fällung des Chlors mit Silbernitrat durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, aus dem Filtrate sodann das Schwefelwasserstoffgas ohne Erwärmung durch längeres Hindurchleiten von Kohlensäure und die letzte Spur desselben durch Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung und Abfiltriren des etwa ausgeschiedenen Schwefelkupfers zu beseitigen.

Anwendung. Das Chlor findet eine ausgedehnte Verwendung zur Darstellung von Chlorkalk und von zahlreichen anorganischen und organischen Präparaten. Es dient ferner zum Bleichen von Farbstoffen und zum Desinficiren. Zu medicinischen Zwecken findet das Chlor hauptsächlich in Gestalt einer wässerigen Lösung, des sogenannten Chlorwassers, *Aqua chlori*, *Liquor chlori*, *Chlorum solutum*, *Aqua oxymuriatica*, Verwendung.

Chlorwasser.

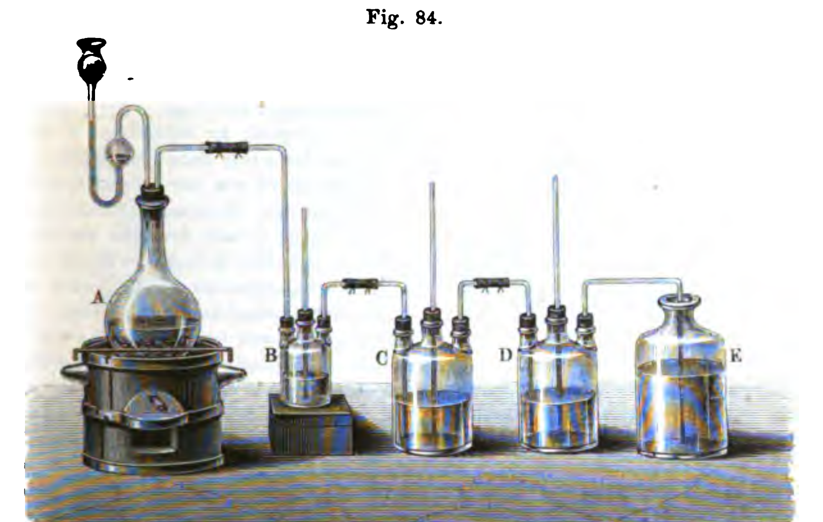
Zur Bereitung des Chlorwassers wird das nach einer der vorstehend beschriebenen Methoden — am geeignetsten aus Braunstein und Salzsäure oder aus Kaliumdichromat und Salzsäure — dargestellte und durch eine Waschflasche mit etwas Wasser geleitete Chlor in möglichst luftfreies, destillirtes Wasser von 10° bis 15°, welches eine leicht verschliessbare Flasche $^2/_3$ anfüllt, eingeleitet.

Sobald der über der Flüssigkeit befindliche Raum eine intensiv gelbgrüne Farbe von gasförmigem Chlor angenommen hat, wird die Einleitungsflasche gegen eine andere, in gleicher Weise gefüllte vertauscht, und in diese Chlor eingeleitet, während man in der ersteren Flasche durch Umschütteln eine Absorption des über der Flüssigkeit befindlichen gasförmigen Chlors bewirkt. Sollte die Farbe des so erzielten Chlorwassers noch keine genügende Sättigung anzeigen, so ist von Neuem Chlor einzuleiten und dies unter zeitweiligem Umschütteln, nach jedesmaligem Wechsel der Einleitungsflasche, so lange fortzusetzen, als sich noch eine Absorption bemerkbar macht.

Diese einfache Art des zur Chlorwasserdarstellung erforderlichen Apparates lässt sich noch dadurch vervollständigen, dass man zwischen die Waschflasche *B*

(Fig. 84) und die Einleitungsflasche *E* eine Reihe dreihalsiger Flaschen (Woulff'sche Flaschen), welche zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser gefüllt sind, oder

Fig. 84.



eine Reihe ebenso gefüllter, mit doppelt durchbohrten Stopfen versehener Flaschen (Fig. 85) einschaltet, und dann dieses in jenen Flaschen erhaltene

Fig. 85.



gesättigte Chlorwasser mit dem in der letzten Flasche *E* befindlichen, weniger gesättigten mischt. In die letzte Flasche *E* kann man auch, um nicht von dem entweichenden Chlor belästigt zu werden, eine Lösung von Natriumcarbonat oder von Natriumhydroxyd bringen. Auch durch Einleiten des entwickelten Chlorgases in eine umgekehrte Retorte, welche mit destillirtem Wasser gefüllt ist (Fig. 86, a. f. S.), lässt sich leicht Chlorwasser bereiten. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Retortenhalse ausfliessen will, schüttelt man die Flüssigkeit um und bewirkt so die Absorption des Chlors. Da man jedoch bei dieser Bereitungsweise warten muss, bis das sich entwickelnde Chlor möglichst alle Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und man erst dann mit dem Einleiten beginnen kann, so pflegt hierbei das entweichende Chlor, ebenso wie das zeitweise aus dem Retortenhalse ausfliessende, theilweise mit Chlor gesättigte Wasser den Arbeitenden sehr zu belästigen. Fig. 87 (a. f. S.) zeigt einen Apparat, bei welchem

die Belästigung durch entweichendes Chlor auf ein Minimum beschränkt, wenn nicht vollständig beseitigt ist. Das in dem Kolben *A* entwickelte, durch die Waschflasche *B* geleitete Chlor tritt zunächst in das T-förmige Glas- oder Kautschukrohr *c*, sodann in die Flasche I, welche $^2/_3$ mit destillirtem Wasser gefüllt ist, und wird hier absorbirt — der Quetschhahn *b* ist vorher zu schliessen. — Das nicht absorbirte Gas entweicht durch das Rohr *e* und wird von der in dem Gefässe III befindlichen Natriumcarbonatlösung aufgenommen. Sobald der über der Flüssigkeit in Flasche I befindliche Raum eine grüne Farbe angenommen hat, wird zunächst der Quetschhahn *b* geöffnet, sodann *d* geschlossen und so das Gas durch die Flasche II geleitet. Die langen Verbindungsschläuche gestatten ein Umschütteln der Flaschen I und II, ohne dass es erforderlich ist, dieselben abzunehmen; die Absorption des über der Flüssigkeit angesammelten gasförmigen Chlors kann daher leicht durch Umschütteln bewirkt

Fig. 86.

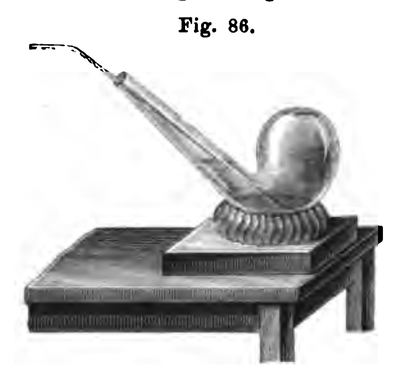
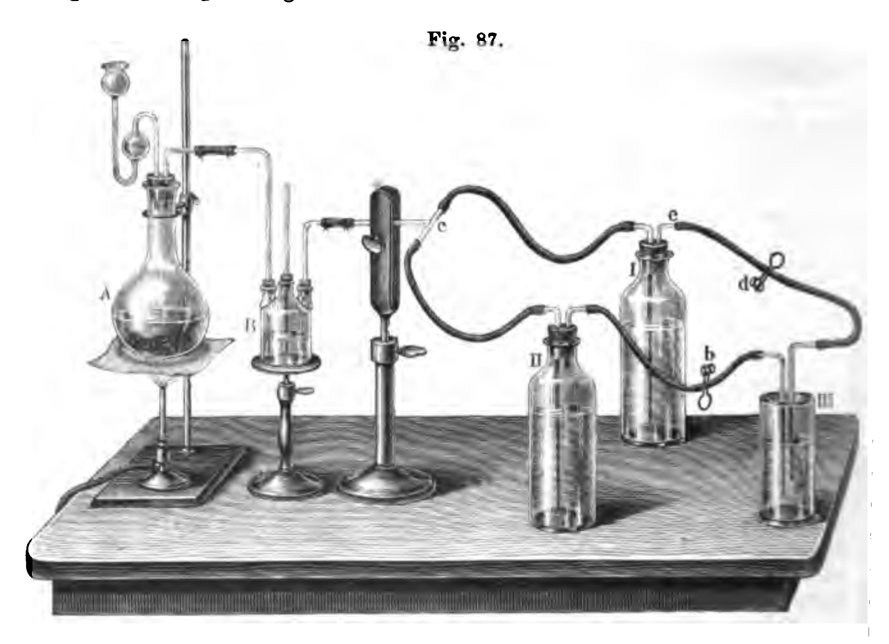


Fig. 87.



werden. Ist die Flasche II in gleicher Weise mit Chlor theilweise gesättigt, so ist nur der Hahn *d* zu öffnen, *b* zu schliessen, um von Neuem durch die Flasche I den Chlorstrom hindurchzuleiten. Auf diese Weise lässt sich leicht ohne jede Belästigung durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Hähne und Schütteln der jedesmal ausser Thätigkeit gesetzten Flasche eine vollständige Sättigung des Wassers herbeiführen. Die Grösse der Flaschen I und II ist nach der Menge des zu bereitenden Chlorwassers zu wählen, eventuell sind sie nach

der Sättigung durch gleich grosse, an die betreffenden Stopfen passende neue Flaschen zu ersetzen. Die Kautschukschläuche und eventuell auch das T-förmige, durch Glasröhren damit verbundene Kautschukrohr *c*, sind nach dem Gebrauche zur besseren Conservirung einige Zeit in verdünnten Salmiakgeist oder in eine Lösung von Natriumthiosulfat zu legen. Die Flaschen I und II lassen sich auch bequem durch Drechsel'sche Waschflaschen (Fig. 88) ersetzen, welche die doppelt durchbohrten Stopfen überflüssig machen.

Fig. 88.



Soll der Chlorentwickelungapparat ausser Thätigkeit gesetzt werden, so ist, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern, vor der Entfernung des Feuers unter dem Entwickelungskolben die zwischen diesem und der Waschflasche befindliche Kautschukverbindung zu öffnen.

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Chlorwasser ist nach entsprechender Verdünnung, unter möglichstem Schutze der Athmungsorgane, in mit Glasstopfen verschliessbare Flaschen zu füllen und an einem kühlen, dunklen Orte aufzubewahren. Bei der Verdünnung des Chlorwassers hat man der bei der Aufbewahrung desselben sich vollziehenden theilweisen Zersetzung dadurch Rechnung zu tragen, dass man ihm von Anfang an einen etwas grösseren Gehalt an freiem Chlor giebt, als die *Pharm. germ.* vorschreibt (0,4 Proc.). Ein vollkommen gesättigtes Chlorwasser kann, um es auf einen Gehalt von 0,4 Proc. zu bringen, nahezu mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt werden.

Das Chlorwasser besitzt den Geruch, die Farbe und die Eigenschaften des freien Chlors. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte, erleidet es eine Zersetzung, indem Chlorwasserstoff entsteht und Sauerstoff frei wird:

$$H^2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

Wird das Chlorwasser dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird neben Chlorwasserstoff und Sauerstoff auch Chlorsäure: $HClO^3$, gebildet:

$$5H^2O + 10Cl = HClO^3 + 9HCl + 2O.$$

Kühlt man gesättigtes Chlorwasser auf einige Grade über 0° ab, oder leitet man Chlor in Wasser von dieser Temperatur, so scheidet sich ein blassgelber, fester, krystallinischer, unter Umständen auch kleine Octaëder oder Blättchen bildender Körper von der Zusammensetzung $2Cl + 10H^2O$, das Chlorhydrat, ab, welches bei gewöhnlicher Temperatur jedoch leicht wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Bewahrt man das Chlorhydrat dagegen in zugeschmolzenen Glasröhren auf, so zeigt es eine grössere Beständigkeit, indem es erst bei + 38° zerfällt. Es entstehen bei dieser Temperatur zwei Schichten, wovon die untere aus flüssigem Chlor, welches durch seinen eigenen Druck condensirt worden ist, die obere aus gesättigtem Chlorwasser besteht. Um bei der Darstellung des Chlorwassers die Bildung dieses, die Leitungsröhren leicht verstopfenden Chlorhydrats zu verhindern, erhält man am geeignetsten das absorbirende Wasser auf einer Temperatur von + 10°.

Prüfung. Das *Aqua chlorata* der *Pharm. germ.* ist keine gesättigte Lösung von Chlor in Wasser; dasselbe soll nur im Minimum 0,4 Proc. freien Chlors enthalten. Die gute Beschaffenheit des Chlorwassers ergiebt sich ausser durch die Farbe und den erstickenden Geruch, noch durch folgendes Verhalten:

1) Salzsäure: 10,0 des zu prüfenden Chlorwassers werden in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Gefässe mit einigen Grammen reinen Quecksilbers geschüttelt, bis ein Chlorgeruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit filtrirt und mit empfindlichem blauem Lackmuspapier geprüft — es darf sich nur eine schwache Röthung zeigen —;

b) ein längere Zeit aufbewahrtes Chlorwasser wird hierbei stets eine mehr oder minder saure Reaction zeigen; diese Prüfungsmethode beruht darauf, dass das freie Chlor von dem überschüssigen Quecksilber als Quecksilberchlorür gebunden, die allmälig bei der Aufbewahrung gebildete Salzsäure dagegen nicht verändert wird:

$2\,Hg$	+	$2\,Cl$	=	Hg^2Cl^2
Quecksilber		Chlor		Quecksilberchlorür

2) Gehalt an freiem Chlor. Die wichtigste Prüfung des Chlorwassers besteht in der Ermittelung seines Gehaltes an freiem Chlor. Dieselbe kann in einfacher Weise mittelst nachstehender maassanalytischer Methoden zur Ausführung gelangen.

Maassanalytische Bestimmungsmethoden des Chlorgehalts.

I. Eine sehr bequeme, besonders für pharmaceutische Zwecke geeignete Bestimmungsmethode beruht auf dem Verhalten des Chlors zu Jodkalium, welches hierdurch in Chlorkalium und freies Jod verwandelt wird, und der quantitativen Ermittelung des auf diese Weise abgeschiedenen Jods durch eine Lösung von Natriumthiosulfat, deren Gehalt bekannt ist:

a)	$2\,KJ$	+	$2\,Cl$	=	$2\,KCl$	+	$2\,J$
	Jodkalium		Chlor		Chlorkalium		Jod
			(71)				(254)

b)	$2\,J$	+	$2(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$	=	$Na^2S^4O^6$	+	$2\,NaJ$	+	$10\,H^2O$
	Jod		Natriumthiosulfat		Natrium-tetrathionat		Jod-natrium		Wasser
	(254)		(496)						

Zu dieser Bestimmung ist nur eine Normallösung erforderlich, welche man sich bereitet durch Auflösen von 24,8 g fein zerriebenen und zwischen Fliesspapier gepressten, chemisch reinen Natriumthiosulfats in Wasser und Verdünnen der Lösung auf 1000 ccm [1]).

Nach vorstehenden Gleichungen entsprechen:

496 Thle.	$[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]$	= 254 Thln. J	= 71 Thln. Cl
248 „	„	= 127 „ J	= 35,5 „ Cl
24,8 g	„	= 12,7 g J	= 3,55 g Cl

mithin

1000 ccm $Na^2S^2O^3$-Lösung	= 24,8 g $[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]$	= 3,55 g Cl
1 ccm „ „	=	= 0,00355 g Cl.

---

[1]) Ueber die Einstellung, die Controle und die Aufbewahrung der Natriumthiosulfatlösung s. dort.

Jedes Cubikcentimeter der in obiger Weise bereiteten Natriumthiosulfatlösung entspricht somit 0,00355 g Chlor, man hat daher mit dieser Zahl nur die Anzahl von Cubikcentimetern Natriumthiosulfatlösung, die zur Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlich war, zu multipliciren, um zu wissen, wie viel Chlor in dem angewandten Chlorwasser enthalten war.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: 25 g des zu prüfenden Chlorwassers werden in einen Kolben oder eine Kochflasche (Fig. 63), worin sich eine Lösung von 1 bis 2 g Jodkalium in einer entsprechenden Wassermenge befindet, durch Wägung gebracht, die Mischung sofort umgeschüttelt und zu derselben unter Umschwenken aus einer Bürette so viel Natriumthiosulfatlösung zugesetzt, bis die ursprünglich braune Farbe in Blassgelb übergegangen ist. Sodann fügt man der Flüssigkeit einige Tropfen verdünnten Stärkekleisters hinzu und lässt dann noch tropfenweise Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung der Mischung zufliessen. Die Zahl der so verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,00355 multiplicirt, ergiebt die Menge des in den 25 g Chlorwassers enthalten gewesenen Chlors.

Angenommen, es seien 30 ccm Natriumthiosulfat zur Titration jener 25 g Chlorwasser verbraucht worden, so enthielten dieselben 30 × 0,00355 = 0,1065 g Chlor, oder 100 g desselben 0,4260 g, entsprechend also 0,426 Proc. Chlor.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* verlangt, dass 25 g Chlorwasser unter obigen Bedingungen nicht weniger als 28,2 ccm Natriumthiosulfatlösung zur Titration erfordern. Es würde dies einem Gehalte von [28,2 × 0,00355] × 4 = 0,4044 Proc. freien Chlors entsprechen.

II. Eine zweite Methode der maassanalytischen Bestimmung des Chlors beruht auf der Umwandlung der arsenigen Säure durch Chlor in Arsensäure, und einer Rücktitration der im Ueberschuss zugesetzten arsenigen Säure durch Jodlösung. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1) Eine Lösung von 4,95 g aus Salzsäure umkrystallisirten, chemisch reinen bei 100° getrockneten Arsenigsäureanhydrids: As^2O^3, zu 1000 ccm. Zur Herstellung dieser Lösung wird das Arsenigsäureanhydrid in eine Kochflasche gebracht, 20 bis 25 g Natriumbicarbonat [1]) und circa 100 ccm Wasser zugefügt, die Lösung durch Erwärmen bewirkt und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1000 ccm verdünnt.

2) Eine Lösung von 12,7 g reinsten, resublimirten, über geglühtem Aetzbaryt getrockneten Jods in 30 g Jodkalium und circa 100 ccm Wasser, verdünnt auf 1000 ccm. Sollte kein reines Jod zur Verfügung stehen, so ist etwas mehr als 12,7 g anzuwenden und die Lösung, wie S. 142 angegeben, zu normiren, oder derartig gegen obige Lösung von Arsenigsäureanhydrid einzustellen, dass 10 ccm der letzteren 10 ccm Jodlösung entsprechen (vergl. unten).

Aus nachstehenden Gleichungen geht hervor, dass 1 ccm arsenige Säurelösung 1 ccm obiger Normal-Jodlösung entspricht:

As^2O^3	+	4Cl	+	$2H^2O$	=	As^2O^5	+	4HCl
Arsenigsäureanhydrid		Chlor		Wasser		Arsensäureanhydrid		Chlorwasserstoff
(198)		(142)						
4,95		3,55						

[1]) An Stelle des Natriumbicarbonats kann auch die doppelte Menge an krystallisirtem Natriumcarbonat verwendet werden, welches jedoch ebenso wie ersteres Salz auf reducirende Verunreinigungen in der Weise zu prüfen ist, dass man die Lösung desselben mit etwas Stärkekleister und einem Tropfen Jodlösung versetzt, wodurch als Beweis der Abwesenheit jener Verunreinigungen sofort Blaufärbung bewirkt werden muss.

As^2O^3	+	4 J	+	$2H^2O$	=	As^2O^5	+	4 HJ
Arsenigsäure-anhydrid		Jod				Arsensäure-anhydrid		Jod-wasserstoff
(198)		(508)						
4,95		12,7						

4,95 g As^2O^3 = 3,55 g Cl = 12,7 g J
1000 ccm As^2O^3-lösung = 3,55 g Cl = 1000 ccm J-lösung
1 ccm „ = 0,00355 g Cl = 1 ccm „

Zur Ausführung der Bestimmung werden 25 g des zu prüfenden Chlorwassers in eine Kochflasche gebracht, welche eine Lösung von 1 bis 2 g Natriumbicarbonat in einer genügenden Wassermenge enthält, und hierzu von der in einer Bürette befindlichen arsenigen Säurelösung cubikcentimeterweise so viel zugesetzt, bis ein herausgenommener Tropfen mit einem Tropfen Jodkaliumstärkekleister, der sich auf einem weissen Untergrunde befindet, zusammengebracht, keine Blaufärbung mehr verursacht. Letztere wird so lange zu beobachten sein, als noch nicht genügend arsenige Säurelösung zugefügt ist, also noch überschüssig vorhandenes Chlor eine Ausscheidung von Jod und die dadurch bedingte Bildung blauer Jodstärke bewirkt. Hat man nach jedem zugesetzten Cubikcentimeter arseniger Säurelösung einen Tropfen mittelst eines Glasstabes herausgenommen und in der angegebenen Weise geprüft, so ist der etwaige Ueberschuss davon so gering, dass er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann, mithin nur die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter As^2O^3-Lösung mit 0,00355 zu multipliciren ist, um die in den angewendeten 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlormenge zu ermitteln. Angenommen, es seien bei einem Versuche verbraucht 30 ccm arseniger Säurelösung, so enthielten jene 25 g Chlorwasser 30 × 0,00355 = 0,1065 g Chlor, 100 g davon also 0,4260 g Chlor.

Wollte man den Gehalt an Chlor ganz genau finden, so würde der geringe Ueberschuss an arseniger Säurelösung durch obige Jodlösung leicht auf die Weise zu ermitteln sein, dass man der Mischung zunächst etwas Stärkekleister und dann aus einer Gay-Lussac'schen Bürette tropfenweise von obiger Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zusetzte. Da, wie vorstehend erörtert, 1 ccm Jodlösung gleich 1 ccm arseniger Säurelösung ist, so hat man die Zahl der hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung nur von der zuvor zugesetzten Anzahl Cubikcentimeter arseniger Säurelösung abzuziehen und dann die Differenz mit 0,00355 zu multipliciren. Angenommen, es wären zur Rücktitration der überschüssig zugesetzten arsenigen Säurelösung 0,6 ccm Jodlösung erforderlich gewesen, so würden in Wirklichkeit durch das vorhanden gewesene Chlor nur 30 — 0,6 = 29,4 ccm arseniger Säurelösung oxydirt worden sein, also jene 25 g des geprüften Chlorwassers 29,4 × 0,00355 = 0,10437 g Chlor oder 100 g 0,41748 g Chlor enthalten haben.

III. Eine dritte, in der Praxis jedoch weniger angewendete maassanalytische Bestimmungsmethode des freien Chlors beruht auf der Oxydation des Ferrosulfats durch Chlor zu Ferrisulfat, und der Rücktitration des unverändert gebliebenen Ferrosulfats durch Kaliumpermanganat:

$2(FeSO^4 + 7H^2O)$	+	H^2SO^4	+	2 Cl	=	2 HCl	+	$Fe^2(SO^4)^3$	+	$14H^2O$
Ferrosulfat		Schwefel-säure		Chlor		Chlor-wasserstoff		Ferrisulfat		Wasser
556)				(71)						

b) $10(FeSO^4 + 7H^2O)$ + $K^2Mn^2O^8$ + $8H^2SO^4$ = $5[Fe^2(SO^4)^3]$
Ferrosulfat (2780) — Kalium-permanganat (316) — Schwefel-säure — Ferrisulfat

+ $2MnSO^4$ + K^2SO^4 + $78H^2O$
Mangan-sulfat — Kalium-sulfat — Wasser

Fügt man zu einer abgewogenen Menge Chlorwasser eine ebenfalls genau gewogene, jedoch noch im Ueberschusse bleibende Menge von Ferrosulfat, so wird ein dem vorhandenen Chlor entsprechender Theil davon oxydirt werden, der Ueberschuss dagegen unverändert bleiben und durch eine ihrem Wirkungswerthe nach bekannte Lösung von Kaliumpermanganat ermittelt werden können. Aus der Differenz zwischen der überhaupt zugefügten Eisensalzmenge und dem durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelten Ueberschusse des Eisensalzes lässt sich dann die vorhanden gewesene Chlormenge berechnen.

Zu diesem Zwecke sind an Lösungen erforderlich:

1) Eine Auflösung von 4 bis 5 g (ungefähr abgewogen) Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser, welche man nach mehrtägigem Absetzenlassen klar von dem Bodensatze abgiesst und deren Rest eventuell durch Asbest filtrirt wird. Dieselbe ist in mit Glasstopfen verschlossener Flasche vor Staub und Licht geschützt aufzubewahren.

2) Eine frisch bereitete Lösung chemisch reiner, lufttrockener Oxalsäure, $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, von 6,30 g zu 1000 ccm.

Es ist zunächst der Wirkungswerth der Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung) zu bestimmen, d. h. zu ermitteln, welche Anzahl von Cubikcentimetern von derselben erforderlich ist, um eine beliebige, aber genau gewogene Menge von Ferrosulfat zu oxydiren. Da die Chamäleonlösung sich beim Aufbewahren bezüglich ihres Gehaltes an Kaliumpermanganat ändert, so ist eine derartige Einstellung vor dem jedesmaligen Gebrauche vorzunehmen. Diese Einstellung kann sowohl gegen reines Ferrosulfat, als auch gegen obige Oxalsäurelösung geschehen. Im ersteren Falle wägt man sich etwa 0,5 g reinsten Ferrosulfats (*Ferrum sulfuricum alcoholisatum*) genau ab, löst letzteres in einem Becherglase in stark schwefelsäurehaltigem Wasser auf und fügt unter Umschwenken aus einer Gay-Lussac'schen Bürette so viel von der Chamäleonlösung zu, bis die Mischung eine bleibende blassrothe Färbung angenommen hat. Aus der verbrauchten Zahl von Cubikcentimetern lässt sich dann leicht der Wirkungswerth der Chamäleonlösung berechnen.

Angenommen, es seien auf 0,556 g Ferrosulfat 18 ccm Chamäleonlösung verbraucht, so würden diese

18 ccm = 0,556 g $[FeSO^4 + 7H^2O]$, oder
1 ccm = 0,03089 g $[FeSO^4 + 7H^2O]$ sein.

Bei der Einstellung der Chamäleonlösung gegen obige Oxalsäurelösung ist die angewendete Oxalsäure nach Gleichung b) und c) auf Ferrosulfat umzu rechnen:

c) $5(C^2H^2O^4 + 2H^2O)$ + $K^2Mn^2O^8$ + $3H^2SO^4$
Oxalsäure (630) — Kaliumpermanganat (316) — Schwefelsäure

= K^2SO^4 + $2MnSO^4$ + $10CO^2$ + $18H^2O$
Kaliumsulfat — Mangansulfat — Kohlensäure-anhydrid — Wasser

630 Thle. Oxalsäure: [$C^2H^2O^4 + 2H^2O$], haben nach Gleichung b) und c) den gleichen Wirkungswerth wie 2780 Thle. Ferrosulfat: [$FeSO^4 + 7H^2O$], oder 0,063 g Oxalsäure = 10 ccm obiger Lösung entsprechen 0,278 g Ferrosulfat.

Die Einstellung der Chamäleonlösung gegen die Oxalsäurelösung geschieht in folgender Weise: 10 ccm Oxalsäurelösung werden in einem Becherglase mit der fünf- bis sechsfachen Menge destillirten Wassers und mit 2 bis 3 g reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt. Zu dem auf 80° bis 90° erwärmten Gemische fügt man alsdann aus einer Gay-Lussac'schen Bürette (s. S. 132) unter Umrühren so viel Chamäleonlösung zu, bis eine dauernde blassrothe Färbung eintritt; letztere ist am leichtesten beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeit gegen ein weisses Stück Papier erkennbar. Angenommen, es seien hierzu 9 ccm Chamäleonlösung erforderlich gewesen, so würden dieselben 0,063 g [$C^2H^2O^4 + 2H^2O$] = 0,278 g [$FeSO^4 + 7H^2O$] entsprechen.

Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung werden 25 g des zu prüfenden Chlorwassers in eine Kochflasche gebracht, welche eine Lösung von 2,5 g Ferrosulfat in einer entsprechenden, mit 4 bis 5 g reiner Schwefelsäure versetzten Menge Wassers enthält, das Gemisch wird einige Zeit geschüttelt und dann zu demselben, nachdem es in einem Becherglase mit der fünf- bis zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnt worden ist, aus einer Gay-Lussac'schen Bürette so viel der zuvor in obiger Weise eingestellten Chamäleonlösung unter Umrühren zugefügt, dass eine dauernde Rosafärbung eintritt.

Aus der verbrauchten Menge Chamäleonlösung lässt sich der Ueberschuss an [$FeSO^4 + 7H^2O$] berechnen, dieser von den angewendeten 2,5 g [$FeSO^4 + 7H^2O$] abgezogen, ergiebt die Menge Eisensalz, welche durch das, in jenen 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlor oxydirt worden ist; letzteres kann alsdann leicht nach Gleichung a) daraus berechnet werden.

Angenommen, es seien zur Rücktitration an Chamäleonlösung verbraucht worden 50 ccm, so entsprächen dieselben 1,544 g [$FeSO^4 + 7H^2O$], da, wie oben ermittelt, 9 ccm Chamäleonlösung = 0,278 [$FeSO^4 + 7H^2O$] sind.

$$9 : 0,278 = 50 : x;\ x = 1,544.$$

Diese 1,544 g müssen den Ueberschuss an [$FeSO^4 + 7H^2O$] ausdrücken, so dass in Wirklichkeit von den angewendeten 2,5 g [$FeSO^4 + 7H^2O$] nur 2,5 — 1,544 = 0,956 g durch das in den 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlor oxydirt sind.

Nach der Gleichung a) oxydiren aber 71 Thle. Chlor 556 Thle. Ferrosulfat, es werden also jene 0,956 g dieses Salzes von 0,122 g Chlor oxydirt sein, d. h. jene 25 g angewendeten Chlorwassers enthielten 0,122 g Chlor, 100 g also 0,488 oder 0,488 Proc.

$$556 : 71 = 0,956 : x;\ x = 0,122.$$

Wasserstoffverbindungen des Chlors.

Das Chlor liefert mit dem Wasserstoff nur eine Verbindung, den Chlorwasserstoff: HCl.

Chlorwasserstoff: HCl.

Moleculargewicht: 36,5.

(In 100 Thln., Cl: 97,26, H: 2,74.)

Geschichtliches. Obschon die Salzsäure, gemischt mit Salpetersäure, als Königswasser, schon von den arabischen Alchimisten angewendet wurde, so war sie in reiner Gestalt doch ihnen unbekannt. Als solche wurde sie zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert, und zwar durch Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol bereitet, und als *Aqua caustica*, später als *Spiritus salis acidus* bezeichnet. Aus Kochsalz und Schwefelsäure gewann sie zuerst Glauber in der Mitte des 17. Jahrhunderts und belegte sie mit dem Namen *Spiritus fumans Glauberi*. Priestley stellte den Chlorwasserstoff 1772 im reinen, gasförmigen Zustande dar. Der Name *Acidum muriaticum* wurde von Lavoisier, welcher den Chlorwasserstoff für sauerstoffhaltig hielt, von *muria*: Kochsalz, abgeleitet. Die eigentliche Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs stellten erst die Untersuchungen von Davy, Gay-Lussac und Thénard (1810) endgültig fest.

Vorkommen. Der Chlorwasserstoff findet sich frei in vulcanischen Gasen und in einigen südamerikanischen Flüssen, die ihren Ursprung in vulcanischen Gegenden haben — Rio vinagre, Sungi Paït —.

Bildung. Chlorwasserstoff entsteht durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile, wenn dieselben in Gasform zu gleichen Volumen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Die Vereinigung geschieht, ohne dass eine Verminderung des Gasvolums eintritt, und zwar langsam im zerstreuten Tageslichte, schnell, unter Explosion, im Sonnen- oder Magnesiumlichte. 1 Volum Wasserstoff verbindet sich dabei mit 1 Volum Chlor zu 2 Volumen Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff entsteht ferner, wie bereits früher erwähnt, bei Einwirkung von Chlor auf Wasser im Lichte, sowie bei Einwirkung desselben auf viele wasserstoffhaltige Verbindungen. Die gebräuchlichste Methode der Darstellung des Chlorwasserstoffs beruht auf der Zerlegung eines Chlormetalles, gewöhnlich des Chlornatriums, Kochsalzes, mit concentrirter Schwefelsäure, wobei neben Chlorwasserstoff, je nach der Temperatur, saures oder neutrales Natriumsulfat gebildet wird (s. rohe und reine Salzsäure).

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff bildet ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft Nebel bildendes, sauer reagirendes, nicht brennbares Gas von 1,26 specif. Gew. (Luft = 1) und 18,25 (H = 1). Dasselbe ist coërcibel; es verwandelt sich bei + 10° unter einem Drucke von 40 Atmosphären in eine farblose Flüssigkeit. Auch durch Abkühlung auf — 102° C. kann das Chlorwasserstoffgas in eine farblose Flüssigkeit verwandelt werden, die bei — 115,7° C. zu einer weissen, krystallinischen

Masse erstarrt; letztere beginnt bei —112,5° C. wieder zu schmelzen. 1 Liter Chlorwasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,63 g. Wasser löst den Chlorwasserstoff reichlich auf zu einer farblosen, stark sauren Flüssigkeit, welche als Salzsäure bezeichnet wird. 1 Volum Wasser von 0° löst 505 Volume, von 15° 450 Volume Chlorwasserstoff. 1 g Wasser von 0° löst 0,825 g HCl, von 10° C. 0,772 g HCl. Eine solche bei 15° gesättigte Lösung ist eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,2 specif. Gew. und einem Gehalte von 40 Proc. Chlorwasserstoff ($HCl + 3H^2O$).

Ein festes, krystallisirbares, bei —18° schmelzendes Hydrat, $HCl + 2H^2O$, erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in rauchende Salzsäure bei —22°. Unterwirft man starke Salzsäure der Destillation, so entweicht zunächst Chlorwasserstoff und es bleibt eine schwächere Säure zurück, wogegen eine verdünntere Salzsäure — unter 20 Proc. HCl — zunächst Wasser abgiebt und in Folge dessen stärker wird. In beiden Fällen bleibt zuletzt eine constant und ohne Zersetzung bei 110° siedende Säure zurück vom specif. Gew. 1,104, entsprechend 20,17 Proc. HCl: $HCl + 8H^2O$.

Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt die starke wässerige Salzsäure in gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, wovon sich ersteres am positiven, letzterer am negativen Pole abscheidet.

Sowohl das Chlorwasserstoffgas, als auch die wässerige Salzsäure wirkt lösend auf viele Metalle ein, und zwar unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Chlormetallen, z. B.:

Zn	+	2HCl	=	$ZnCl^2$	+	2H
Zink		Chlorwasserstoff		Chlorzink		Wasserstoff

Von Salzsäure werden die edlen Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Platin etc. nicht gelöst. Oxyde und Hydroxyde werden durch Salzsäure unter Abspaltung von Wasser, Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in Chlorverbindungen verwandelt, z. B.:

CuO	+	2HCl	=	$CuCl^2$	+	H^2O
Kupferoxyd		Chlorwasserstoff		Kupferchlorid		Wasser
KOH	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		Wasser
FeS	+	2HCl	=	$FeCl^2$	+	H^2S
Schwefeleisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Schwefelwasserstoff

Die Superoxyde der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle geben mit Salzsäure Chlormetall und Wasserstoffsuperoxyd, die der Schwermetalle Chlormetall, Wasser und freies Chlor:

BaO^2	+	2HCl	=	$BaCl^2$	+	H^2O^2
Baryumsuperoxyd		Chlorwasserstoff		Chlorbaryum		Wasserstoffsuperoxyd

PbO^2	+	$4HCl$	=	$PbCl^2$	+	$2H^2O$	+	$2Cl$
Bleisuperoxyd		Chlorwasserstoff		Chlorblei		Wasser		Chlor

Aus vielen Salzen macht die Salzsäure vermöge ihrer stark sauren Eigenschaften die betreffenden Säuren frei, um sich alsdann mit den Metallen zu Chlormetallen zu verbinden, so z. B. die Kohlensäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, ja unter Umständen auch die Schwefelsäure und die Salpetersäure:

$CaCO^3$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Calciumcarbonat		Chlorwasserstoff		Chlorcalcium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Erkennung. Man erkennt die freie Salzsäure zunächst, wenn sie nicht zu verdünnt ist, an ihrem Verhalten gegen die Superoxyde der Schwermetalle. Erwärmt man etwas Mennige (Bleisuperoxyd) damit, so verschwindet die rothe Farbe, indem sich weisses Chlorblei bildet und Chlor entwickelt wird, welches leicht durch Farbe und Geruch, sowie die Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier erkannt wird. Sehr verdünnte Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten wird man zunächst der Destillation unterwerfen und alsdann die letzteren Antheile des salzsäurehaltigen Destillats durch die saure Reaction, das Verhalten gegen Methylanilinviolettlösung (siehe Essig), und das den löslichen Chlormetallen entsprechende Verhalten gegen Silber- oder Mercuronitratlösung erkennen.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes einer Salzsäure an Chlorwasserstoff geschieht durch Ermittelung des specifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung der Temperatur (s. Tabelle S. 228), oder, ähnlich der Bestimmung der freien Schwefelsäure (s. S. 187), durch Titration einer abgewogenen Menge mit titrirtem Barytwasser oder mit Normalnatronlauge. 171 Thle. $Ba(OH)^2$ entsprechen 73 Thln. HCl; 1 ccm Normalnatron- oder Normalkalilauge $= 0{,}0365$ g HCl. Da, wo es sich nicht um reine Salzsäure, sondern um die Bestimmung des Chlorwasserstoffgehaltes in Flüssigkeiten handelt, in welchen noch andere Stoffe enthalten sind, geschieht dieselbe durch Ueberführung des Chlorwasserstoffs in Chlorsilber, durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in derselben Weise, wie in den löslichen Chlorverbindungen (S. 137, 138 und 210).

Anwendung. Die Salzsäure findet sowohl im Laboratorium, als auch in der Technik eine ausgedehnte Verwendung, und zwar theils als rohe, theils als chemisch reine Säure, Handelssorten, welche sich durch Concentration und durch die grössere oder geringere Reinheit unterscheiden.

A. Rohe Salzsäure.

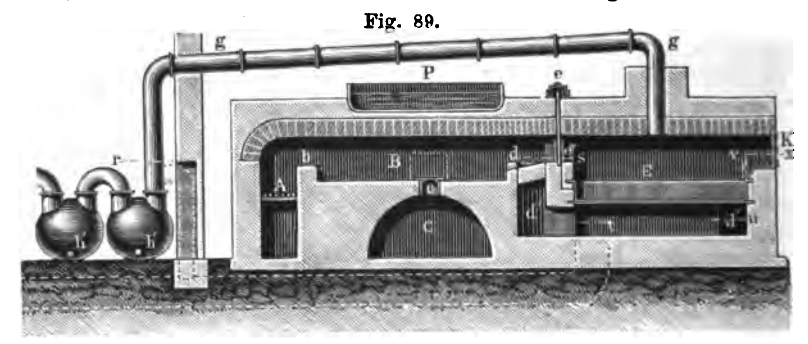
Acidum hydrochloricum crudum s. Acidum muriaticum crudum.

Die in dem Handel befindliche rohe Salzsäure wird fast ausschliesslich als Nebenproduct der Sodafabrikation gewonnen, deren Ausgangs-

material das durch Einwirkung von 1 Mol. Schwefelsäure auf 2 Mol. Kochsalz erzeugte Natriumsulfat bildet.

Die Zersetzung des Chlornatriums geschieht in sogenannten Sulfatöfen, Flammöfen, welche gewöhnlich aus zwei Abtheilungen bestehen (Fig. 89). Das Kochsalz wird durch die Thür *K* in die zweite Pfanne *E* gebracht und durch

Fig. 89.



eine im Gewölbe befindliche Trichterröhre allmälig ein gleiches Gewicht Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,7 zugesetzt. Das sich nach der Gleichung:

$2 NaCl$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl	+	$NaCl$
Chlor-natrium		Schwefel-säure		Saures Natriumsulfat		Chlor-wasserstoff		Chlor-natrium

entwickelnde Chlorwasserstoffgas entweicht durch das Abzugsrohr *gg* und gelangt aus diesem entweder in ein System von Ballons aus Steingut — Bombonnes —, die etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind, oder an deren Stelle in thurmähnliche, mit Coaksstücken gefüllte Condensationsapparate, in denen ein Strom kalten Wassers langsam herunterfliesst. Das schliesslich aus dem letzten Bombonne oder dem letzten Condensationsthurme entweichende, gewöhnlich noch kleine Mengen von Chlorwasserstoff enthaltende Gas gelangt in einen hohen Schornstein und von da in die Atmosphäre. Obschon die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz durch die Wärme der Feuergase gefördert wird — die aus dem Feuerraume *A* kommende Flamme geht über die Feuerbrücke *b*, bestreicht direct die Pfanne *B*, von wo aus dann die heisse Feuerluft durch absteigende Züge *d'* unter die zweite Pfanne *E* und von da in das Abzugsrohr gelangt —, so wird trotzdem in Pfanne *E* im Wesentlichen nur saures Natriumsulfat: $NaHSO^4$, erzeugt. Lässt die Entwickelung des Chlorwasserstoffs aus der Pfanne *E* nach, so wird die zwischen *B* und *E* befindliche Schiebervorrichtung *e* geöffnet, die Salzmasse nach *B* hinübergekrückt und hier unter der Einwirkung der directen Flamme nahezu der Rothgluth ausgesetzt. Hierbei findet eine weitere Chlorwasserstoffentwickelung statt, indem das zunächst in *E* erzeugte saure Natriumsulfat auf noch unverändert gebliebenes Chlornatrium einwirkt:

$NaHSO^4$	+	$NaCl$	=	Na^2SO^4	+	HCl
Saures Natriumsulfat		Chlor-natrium		Neutrales Natriumsulfat		Chlor-wasserstoff

Die so noch erzeugte, naturgemäss durch die Feuergase verunreinigte Säure gelangt durch den Abzug *d* unter die Pfanne *E* und von hier aus durch das

Ableitungsrohr *t* in gesonderte Condensationsapparate, welche entsprechend denen, die das reinere aus *E* entweichende Gas aufnehmen, eingerichtet sind.

Die auf die angegebene Weise in enormen Mengen gewonnene rohe Salzsäure ist eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,16 bis 1,17 specifischem Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 30 bis 33 Proc. HCl. Sie enthält gewöhnlich kleine Mengen von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Chlor, Thonerde, Eisen, organischer Substanz — letztere beiden Verunreinigungen bedingen die gelbe Farbe — und bisweilen auch Arsen [1]).

Prüfung. Die *Pharm. germ., Ed. II.* verlangt eine rohe Salzsäure, welche mindestens ein specifisches Gewicht von 1,158, entsprechend etwa 29 Proc. HCl, besitzt. Die sonstige Brauchbarkeit derselben kennzeichnet sich durch das Aeussere der Flüssigkeit, die Abwesenheit von Arsen und von beträchtlicheren Mengen Schwefelsäure.

Arsen. 1) 10,0 der fraglichen Säure werden mit 2,0 krystallisirten Zinnchlorürs versetzt, und die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt; es darf keine Bräunung oder Abscheidung von metallischem Arsen eintreten (s. S. 188).

2) 10,0 der zu prüfenden Säure werden mit einem Körnchen Kaliumchlorat erwärmt, um etwa vorhandene schweflige Säure zu oxydiren, sodann mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und schliesslich die Mischung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen der in einem verschlossenen Gefässe befindlichen Flüssigkeit an einem warmen Orte darf keine Abscheidung gelber Flocken von Schwefelarsen stattfinden. Sollte dies der Fall sein, so kann der Niederschlag, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, leicht damit, wie S. 189 angegeben, identificirt werden.

$2H^3AsO^4$	+	$5H^2S$	=	As^2S^3	+	$2S$	+	$8H^2O$
Arsensäure		Schwefelwasserstoff		Schwefelarsen		Schwefel		Wasser

Ueber die Menge der übrigen, oben angeführten Verunreinigungen lässt sich je nach den stärkeren oder schwächeren Reactionen, welche bei Anwendung der unter reiner Salzsäure angegebenen Prüfungsmethoden eintreten, leicht ein Urtheil fällen.

B. Reine Salzsäure.

Acidum hydrochloricum purum, Acidum muriaticum purum.

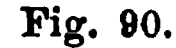
Die Darstellung der reinen Salzsäure wird in Glasgefässen ausgeführt, und zwar wendet man, um die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur vollziehen zu können, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefelsäure an,

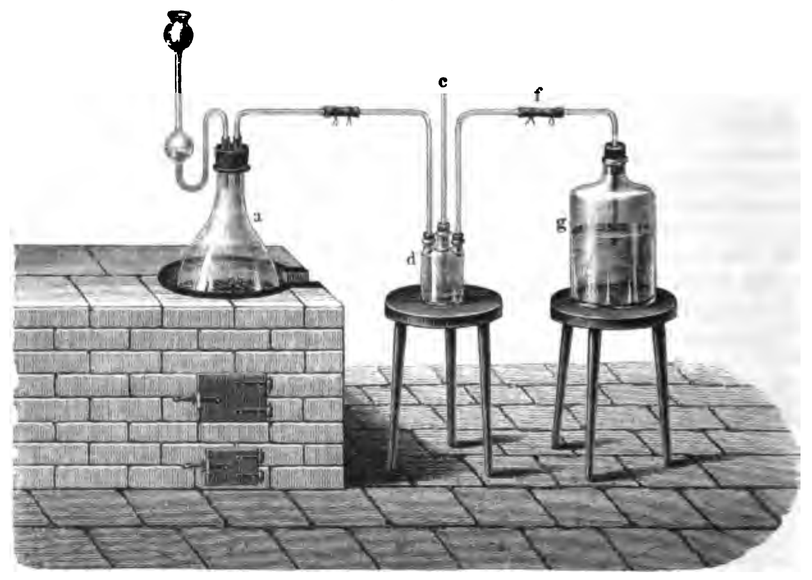
[1]) Die in der Nähe von Oberhausen (Rheinprovinz) gewonnene rohe Salzsäure enthält auch geringe Mengen von Quecksilberchlorid. Dieser Quecksilbergehalt der rohen Salzsäure wird durch die zur Darstellung derselben verwendete Schwefelsäure verursacht, die ihrerseits aus dem Schwefligsäureanhydrid der Röstgase quecksilberhaltiger Zinkblende gewonnen wird.

welche zuvor noch mit etwas Wasser verdünnt wird. Der Vorgang ist dann folgender:

$NaCl$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl
Chlornatrium		Schwefelsäure		Saures		Chlor-
(58,5)		(98)		Natriumsulfat		wasserstoff
						(36,5)

Die Ausführung dieser Operation geschieht in nachstehender Weise: 6 Thle. getrockneten Kochsalzes werden in einem geräumigen — kaum zur Hälfte gefüllten — Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist (Fig. 90), mit einem erkalteten Gemische aus 2 bis $2^1/_2$ Thln. Wasser und 11 Thln. englischer arsenfreier Schwefelsäure allmälig durch ein Trichterrohr übergossen. Das sich sofort entwickelnde Gas geht zunächst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche und dann in das zur Absorption bestimmte Gefäss, welches 7 bis 8 Thle. destillirten Wassers enthält und behufs Abkühlung in kaltes Wasser zu stellen ist. Das Einleitungsrohr darf stets nur


Fig. 90.



$^1/_2$ bis 1 cm weit in das absorbirende Wasser eintauchen; das betreffende Gefäss muss daher in dem Maasse, wie sich die darin befindliche Flüssigkeit vermehrt, niedriger gestellt werden. Da jeder Antheil der auf das Kochsalz gegossenen Schwefelsäure sofort unter Schäumen eine lebhafte Gasentwickelung bewirkt, so ist mit dem Eingiessen erst dann zu beginnen, wenn der Apparat vollkommen aufgestellt ist. Um ein Uebersteigen zu verhindern, sind die eingegossenen Säuremengen nicht zu gross zu bemessen. Sobald alle Säure eingetragen ist und die Entwickelung in der Kälte nachgelassen hat, erwärmt man den in einer Sandcapelle stehenden Kolben gelinde. Hat das Schäumen der Mischung aufgehört, so erhitzt man stärker und setzt die Erhitzung bis zum vollständigen Flüssigwerden des Kolbeninhaltes fort. Die Operation ist

durch Oeffnen der zwischen Entwickelungskolben und Waschflasche befindlichen Kautschukverbindung zu unterbrechen, sobald nicht mehr kaltes Chlorwasserstoffgas übergeht, sondern der Dampf überdestillirender wässeriger Salzsäure das Zwischengefäss und die Leitungsröhren stark erhitzt. Um das Erstarren des Kolbeninhaltes zu verhindern, giesst man nach Beendigung der Operation und theilweisen Abkühlung durch das Trichterrohr etwas warmes Wasser in den Kolben hinein.

Die Verdünnung der in der angegebenen Weise bereiteten Salzsäure auf das richtige specifische Gewicht ist leicht nach beistehender Tabelle und unter Anwendung nachstehender Gleichungen zu bewirken.

Angenommen, die in einer Menge von 6525 g dargestellte Säure habe ein specifisches Gewicht von 1,149, entsprechend nach der Tabelle S. 228 einem Gehalte von 30 Proc. HCl, und sie solle auf ein specifisches Gewicht von 1,124 entsprechend einem Gehalte von 25 Proc. HCl verdünnt werden, so ergiebt sich die Wassermenge, die zur Verdünnung bis zu letzterem Procentgehalte zuzusetzen ist, nach folgender Erwägung: Die Menge der anfangs gewonnenen concentrirten Säure und die Menge der daraus zu bereitenden verdünnten Säure muss umgekehrt proportional sein dem beiderseitigen Gehalte an HCl. Dividirt man daher das Product aus der Menge der zu verdünnenden Säure und dem Procentgehalte derselben durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure, so ergiebt sich ohne Weiteres die Gewichtsmenge, bis zu welcher die fragliche Säure noch mit Wasser zu verdünnen ist, um zu der gewünschten Concentration zu gelangen. Im vorliegenden Beispiele also $\frac{6525 \times 30}{25} = 7830$; es sind also jene 6525 g auf 7830 g zu verdünnen, oder noch 7830 — 6525 = 1305 g Wasser zuzusetzen.

Die Darstellung reiner Salzsäure durch directe Destillation von roher Salzsäure pflegt in den pharmaceutischen Laboratorien nur sehr selten zur Ausführung zu kommen. Die hierzu zu verwendende rohe Salzsäure muss frei von Arsen sein, oder durch mehrtägiges Digeriren mit einigen blanken Kupferdrehspänen zuvor davon befreit werden.

Um für forensisch chemische Zwecke eine absolut arsenfreie Salzsäure darzustellen, versetze man eine möglichst concentrirte reine Salzsäure mit einer Auflösung von Eisenchlorür und unterwerfe das Gemish der directen Destillation (vergl. Salpetersäure). Von dem Destillate sind die zunächst übergehenden 30 Proc. als arsenhaltig zu verwerfen, die alsdann übergehenden 60 Proc. als arsenfrei gesondert aufzufangen und die in der Retorte restirenden 10 Proc. zu vernachlässigen.

Da nach der auf S. 224 angegebenen Gleichung 58,5 Thle. NaCl 36,5 Thle. HCl liefern, so wird die theoretische Ausbeute an Salzsäure von 25 Proc. aus 6 Thln. Chlornatrium 14,96 Thle. betragen:

$$58{,}5 : 36{,}5 = 6 : x; \quad x = 3{,}74,$$
$$25 : 100 = 3{,}74 : x; \quad x = 14{,}96.$$

In praxi dürften jedoch nur etwa 13 bis 14 Thle. erhalten werden.

Die officinelle reine Salzsäure der *Pharm. germ.*, *Ed. II.* ist eine farblose, vollständig flüchtige Flüssigkeit von 1,124 specifischem Gewicht bei 15°, entsprechend einem Gehalte von 25 Proc. HCl. Eine Säure von der Formel $HCl + 6H^2O$, deren Existenz nicht erwiesen ist, würde 25,2 Proc. HCl enthalten. Erwärmt giebt die officinelle Salzsäure Chlorwasserstoffgas ab, bis sie auf einen Gahalt von 20,17 Proc. HCl gesunken ist, und dann als Hydrat: $HCl + 8H^2O$, unzersetzt bei 110° überdestillirt.

Prüfung. Ausser durch die Farblosigkeit, die Flüchtigkeit, welche durch Verdunsten einiger Tropfen der zu prüfenden Säure auf einem blanken Platinbleche zu constatiren ist, und durch das richtige specifische Gewicht: 1,124 bei $15^0 = 25$ Proc. HCl, ergiebt sich die Reinheit der Salzsäure noch durch folgende Reactionen:

Schwefelsäure. Die im Verhältniss von 1 : 5 mit Wasser verdünnte Säure zeige auf Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen, weder Trübung noch Fällung. Soll mit der Prüfung auf Schwefelsäure die Constatirung der Abwesenheit der schwefligen Säure verbunden werden, so füge man noch etwas Chlorwasser oder etwas Jodlösung (siehe unten) der Mischung zu.

Schweflige Säure. Die Anwesenheit dieser Säure würde sich schon theilweise durch vorstehende Reaction darthun, da dieselbe nicht gut bei Abwesenheit von Schwefelsäure, welche bei der Aufbewahrung daraus durch Oxydation gebildet wird, vorhanden sein kann.

a) Behufs directen Nachweises der schwefligen Säure wird die von dem Baryumsulfat abfiltrirte klare Flüssigkeit mit etwas Chlorwasser oder mit etwas Jodlösung versetzt. Entsteht hierdurch von Neuem eine Trübung, so war neben Schwefelsäure auch schweflige Säure vorhanden:

$$SO^2 + 2H^2O + 2Cl = H^2SO^4 + 2HCl.$$

b) Zu der mit 2 bis 3 Thln. Wasser verdünnten Salzsäure werden einige Stückchen chemisch reinen, schwefelfreien Zinks zugesetzt, das Reagensglas hierauf mit Watte lose verschlossen und über dasselbe ein Stück Papier gelegt, welches mit verdünntem Bleiessig getränkt ist; es darf weder nach kürzerer, noch nach längerer Zeit durch gebildetes Schwefelwasserstoffgas eine Schwärzung des Papieres — Schwefelblei — eintreten:

$$SO^2 + 6H = H^2S + 2H^2O.$$

Eisen. Die mit 5 Thln. Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von Schwefelcyankalium- (Rhodankalium-) Lösung keine Rothfärbung erleiden (die *Pharm. germ., Ed. II.* gestattet eine geringe Menge Eisen, s. unten):

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Rhodankalium}}{6CNSK} = \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{Rhodaneisen}}{Fe^2(CNS)^6}$$

Freies Chlor. a) Man versetzt die mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnte Salzsäure mit etwas Jodzinkstärkekleister oder Jodkaliumstärkekleister, wodurch unmittelbar keine Blaufärbung von gebildeter Jodstärke eintreten darf. Das Jodkalium ist zuvor auf die Abwesenheit von jodsaurem Kalium — siehe dort — zu prüfen.

b) Ein Stückchen Goldblatt — *Aurum foliatum* — damit längere Zeit digerirt, darf nichts an die Salzsäure abgeben. Eine theilweise Auflösung des Goldes ist durch Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser an der hierdurch eintretenden braunschwarzen Färbung zu erkennen. Gold wird von reiner Salzsäure nicht angegriffen, dagegen von chlorhaltiger theilweise gelöst:

$$\underset{\text{Gold}}{Au} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl} = \underset{\text{Goldchlorid}}{AuCl^3}$$

Metalle. Die mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte Salzsäure gebe nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff, selbst bei längerem Aufbewahren, keine farbige Trübung oder Fällung. Die Anwesenheit von schwefliger Säure würde sich durch das Eintreten einer durch Schwefelabscheidung

bedingten milchigen Trübung zu erkennen geben. Im letzteren Falle kann dieselbe vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht durch ein Körnchen Kaliumchlorat oxydirt werden; das hierbei gebildete Chlor ist durch Erwärmen wieder zu verjagen. Eine nach langer Zeit eintretende, weissliche Trübung rührt nur von ausgeschiedenem Schwefel her, gebildet durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff; eine gelbe Abscheidung von Arsen (eventuell auch von Zinn) —, jedoch ist der Niederschlag, welcher alsdann aus einer grösseren Menge Säure darzustellen ist, wie S. 189 angegeben, näher zu prüfen —; eine bräunliche Färbung — namentlich gegen einen weissen Untergrund betrachtet, hervortretend — von Blei. Auch bei Uebersättigung obiger schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit mit Ammoniak trete keine Färbung ein. Die *Pharm. germ., Ed. II.* gestattet eine grüne Färbung (Eisen).

Arsen. Die *Pharm. germ., Ed. II.* lässt die Salzsäure in einer ähnlichen Weise wie die reine Schwefelsäure (s. dort) auf Arsen prüfen. Zu diesem Zwecke sollen 3 ccm Salzsäure in einem 3 ccm weiten Reagensglase mit 6 ccm Wasser und wenig verdünnter Jodlösung (bis zur Gelbfärbung) versetzt, hierauf einige Stückchen reinen Zinks zugefügt und nach Einschiebung eines losen Baumwollenpfropfens die Oeffnung des Reagensglases mit einem Blatte weissen Filtrirpapieres verschlossen werden, welches in der Mitte mit einem Tropfen Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtet ist. Die mit Silbernitrat benetzte Stelle soll bei Lichtabschluss weder sogleich, noch nach einer halben Stunde sich gelb färben, noch von der Peripherie aus in Braun bis Schwarz übergehen.

Die Salzsäure kann mit Sicherheit auf ihre Reinheit von Arsen auch in der Weise geprüft werden, dass man sie entweder, wie bereits oben erörtert, nach der Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff prüft, oder dass man einige Gramm davon mit dem doppelten Volum Bettendorff'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 188) mischt, und die Mischung entweder eine Stunde in der Kälte stehen lässt, oder sie eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Die Anwesenheit von Arsen macht sich durch eine Braunfärbung — metallisches Arsen — der Mischung bemerkbar, die namentlich dann leicht zu erkennen ist, wenn man die Färbung jener Mischung mit der von reiner Zinnchlorürlösung, die mit einem halben Volum Wasser gemischt und eventuell gleichzeitig im Wasserbade erwärmt wurde, vergleicht, und zwar derartig, dass man beide Flüssigkeiten gegen einen weissen Untergrund betrachtet.

Die empfindlichste Reaction auf Arsen bleibt auch in diesem Falle die Prüfung im Marsh'schen Apparate (s. unter Arsen). Zu diesem Behufe entwickelt man direct das Wasserstoffgas aus arsenfreiem Zink durch die zu prüfende Salzsäure, oder man versetzt zunächst etwa 50,0 Salzsäure mit etwas Kaliumchlorat, um das vorhandene Arsen in Arsensäure überzuführen, erwärmt hierauf die Säure zur Austreibung des Chlors in einer gut glasirten Porcellanschale, fügt ca. 10,0 chemisch reiner Schwefelsäure zu und dampft, um alle Salzsäure zu entfernen, bis zur beginnenden Verflüchtigung der Schwefelsäure ein. Der Rückstand wird schliesslich in den Marsh'schen Apparat gebracht.

Gehaltsbestimmung. Der richtige Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff kann durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und durch Titration mit Normalalkalilösung ermittelt werden. Nach der *Pharm. germ., Ed. II.* sollen 2 g Salzsäure durch 13,7 ccm Normal-Kalilauge gesättigt werden. 1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,056 g KOH, 13,7 ccm enthalten, mithin 0,7672 g KOH. Nach der Gleichung:

$$\underset{(56)}{KOH} + \underset{(36,5)}{HCl} = KCl + H^2O$$

Gehalt der wässerigen Salzsäure an Chorwasserstoff bei 15,5° C. nach Ure.

Specifisches Gewicht	Procente HCl	Specifisches Gewicht	Procente HCl	Specifisches Gewicht	Procente HCl
1,2000	40,777	1,1328	26,913	1,0637	13,049
1,1982	40,369	1,1308	26,505	1,0617	12,641
1,1964	39,961	1,1287	26,098	1,0597	12,233
1,1946	39,554	1,1267	25,690	1,0577	11,825
1,1928	39,146	1,1247	25,282	1,0557	11,418
1,1910	38,738	1,1226	24,874	1,0537	11.010
1,1893	38,330	1,1206	24,466	1,0517	10,602
1,1875	37,923	1,1185	24,058	1,0497	10,194
1,1859	37,516	1,1164	23,650	1,0477	9,768
1,1846	37,108	1,1143	23,242	1,0457	9,379
1,1822	36,700	1,1123	22,834	1,0437	8,971
1,1802	36,292	1,1102	22,426	1,0417	8,563
1,1782	35,884	1,1082	22,019	1,0397	8,155
1,1762	35,476	1,1061	21,611	1,0377	7,747
1,1741	35,068	1,1041	21,203	1,0357	7,340
1,1721	34,660	1,1020	20,796	1,0337	6,932
1,1701	34,252	1,1000	20,388	1,0318	6,524
1,1681	33,845	1,0980	19,980	1,0298	6,116
1,1661	33,437	1,0960	19,572	1,0279	5,709
1,1641	33,029	1,0939	19,165	1,0259	5,301
1,1620	32,621	1,0919	18,757	1,0239	4,893
1,1599	32,213	1,0899	18,349	1,0220	4,486
1,1578	31,805	1,0879	17,941	1,0200	4,078
1,1557	31,398	1,0859	17,534	1,0180	3,670
1,1536	30,990	1,0838	17,126	1,0160	3,262
1,1515	30,582	1,0818	16,718	1,0140	2,854
1,1494	30,174	1,0798	16,310	1,0120	2,447
1,1473	29,767	1,0778	15,902	1,0100	2,039
1,1452	29,359	1,0758	15,494	1,0080	1,631
1,1431	28,951	1,0738	15,087	1,0060	1,224
1,1410	28,544	1,0718	14,679	1,0040	0,816
1,1389	28,136	1,0697	14,271	1,0020	0,408
1,1369	27,728	1,0677	13,863		
1,1349	27,321	1,0657	13,456		

sättigen 56 Thle KOH 36,5 Thle. HCl, 0,7672 g KOH werden daher 0,5 g HCl neutralisiren:

$$56 : 36,5 = 0,7672 : x; \quad x = 0,5.$$

Werden 2 g Salzsäure durch 13,7 ccm Normal-Kalilauge gesättigt, so enthält erstere 0,5 g HCl oder 25 Proc. HCl.

Zur Ausführung dieser Bestimmung messe man sich 2 ccm der zu prüfenden Salzsäure ab (bei dem specifischen Gewichte von 1,124 = 2,248 g), verdünne mit Wasser, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und lasse alsdann unter Umschwenken so lange Normal-Kalilauge zufliessen, bis eine bleibende Rothfärbung eintritt. Bei einem Gehalte von 25 Proc. HCl werden die angewendeten 2,248 g 15,4 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern, da 1 ccm Normal-Kalilauge 0,0365 g HCl entspricht.

Normal-Salzsäure.

Die Normal-Salzsäure, *Acidum hydrochloricum volumetricum Pharm. germ.*, enthält im Liter 36,5 g, bezüglich im Cubikcentimeter 0,0365 g HCl. Zur Herstellung einer derartigen Normalsäure verdünne man 146 g reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl zum Liter und stelle dieselbe alsdann gegen Normal-Kali- oder Normal-Natronlauge derartig ein, dass 10 ccm Säure zur Neutralisation genau 10 ccm Alkalilösung erfordern. Als Indicator verwende man Rosolsäurelösung (1 : 100) oder Phenolphtaleïnlösung (1 : 100). Ist zur Erzeugung der Rosa-, bezüglich Rothfärbung, welche die Endreaction kennzeichnet, auf 10 ccm Säure, welche man mittelst einer Pipette in ein Becherglas genau abmisst, mehr als 10 ccm Alkalilösung, die man aus der betreffenden Bürette unter Umschwenken zufliessen lässt, erforderlich gewesen, so ist die Säure zu stark und muss dieselbe daher noch entsprechend mit Wasser verdünnt werden. Im umgekehrten Falle ist ihr noch eine geringe Menge officineller Salzsäure zuzufügen.

Angenommen, es seien auf 10 ccm Säure 11 ccm Alkalilösung verbraucht worden, so wird man zur richtigen Einstellung 10 ccm der Säure auf 11 ccm, bezüglich 1000 ccm auf 1100 ccm zu verdünnen haben.

Nach der *Pharm. germ., Ed. II.* sollen 18,8 ccm (richtiger 18,866 ccm) 1 g frisch ausgeglühten, reinen Natriumcarbonats sättigen. Nach der Gleichung:

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(73)}{2\,HCl} = 2\,NaCl + H^2O + CO^2$$

sättigen 73 Thle. HCl 106 Thle. Na^2CO^3, 1 g Na^2CO^3 wird daher 0,68868 g HCl zur Neutralisation erfordern:

$$106 : 73 = 1 : x; \quad x = 0,68868.$$

Sättigen nun obige 18,8 ccm Salzsäure genau 1 g Na^2CO^3, so müssen dieselben 0,68868 g HCl oder 1 ccm muss 0,03663 g HCl enthalten. Die Normal-Salzsäure der *Pharm. germ.* würde nach dieser Einstellungsweise etwas zu stark sein, da jene Menge HCl nicht in 18,8 ccm, sondern in 18,866 ccm enthalten sein muss.

Wollte man sich letzterer, nicht gerade bequemen Einstellungsmethode bedienen, so würde man am geeignetsten in der Weise zu verfahren haben, dass man etwa 5 g chemisch reinen, wasserfreien Natriumcarbonats in einen gewogenen Platintiegel bringt, das Salz nochmals glüht, nach dem Erkalten im Exsiccator genau wägt und alsdann zu 250 ccm auflöst. Von dieser Lösung bringt man hierauf 50 ccm in eine Kochflasche (s. S. 131), fügt einige Tropfen Rosolsäure- oder Phenolphtaleïnlösung zu, erhitzt zum Kochen und fügt der

kochenden Flüssigkeit vorsichtig, zuletzt tropfenweise, so viel der einzustellenden Salzsäure zu, bis nach längerem Kochen die Rothfärbung nicht zurückkehrt. Unter Zugrundelegung obiger Gleichung ist dann leicht der Gehalt der betreffenden Salzsäure, bezüglich die Menge Wasser zu berechnen, welche eventuell zur Verdünnung bis zum Normalgehalte von 36,5 g zum Liter erforderlich ist. Zur Controle ist dann die Einstellung gegen obige Natriumcarbonatlösung zu wiederholen.

Angenommen, es seien 5,3 g Na^2CO^3 zu 250 ccm aufgelöst worden und 50 ccm dieser Lösung = 1,06 g Na^2CO^3 haben unter obigen Bedingungen 18,5 ccm Salzsäure zur Neutralisation erfordert, so würden je 18,5 ccm derselben auf 20 ccm, oder 1000 ccm auf 1081 ccm zu verdünnen sein, da 1,06 g Na^2CO^3 0,73 g $HCl = 20 \times 0,0365$ g erfordern.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Chlors.

a. Oxyde oder Säureanhydride.

Cl^2O: Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd,
ClO^2: Unterchlorsäureanhydrid oder Chlordioxyd.

b. Säuren.

$HClO$: Unterchlorige Säure,
$HClO^2$: Chlorige Säure,
$HClO^3$: Chlorsäure,
$HClO^4$: Ueberchlorsäure.

Das Chlor lässt sich mit dem Sauerstoff nicht direct vereinigen, sondern nur bei Gegenwart eines basischen Oxydes, wobei einerseits ein Chlormetall, andererseits das Metallsalz einer Sauerstoffverbindung des Chlors entsteht. Der Sauerstoffgehalt der letzteren hängt ab von der Temperatur und der Concentration der Lösung jenes basischen Oxydes. So liefert Chlor beim Einleiten in kalte, verdünnte Kalilauge:

$2KOH$	+	$2Cl$	=	KCl	+	$KClO$	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Chlor		Chlorkalium		Unterchlorigsaures Kalium		Wasser

Ist die Lösung des Kaliumhydroxyds dagegen concentrirt oder zum Kochen erhitzt, so entsteht:

$6KHO$	+	$6Cl$	=	$5KCl$	+	$KClO^3$	+	$3H^2O$
Kaliumhydroxyd		Chlor		Chlorkalium		Chlorsaures Kalium		Wasser

Bei der schwachen Affinität des Chlors zum Sauerstoff zeigen diese Verbindungen nur eine geringe Beständigkeit; sie geben daher leicht Sauerstoff ab und werden in Folge dessen zu kräftigen Oxydationsmitteln.

Unterchlorigsäureanhydrid, Chloroxyd: Cl^2O, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges, trockenes Quecksiberoxyd (gefälltes):

$2\,HgO$	+	$4\,Cl$	=	Hg^2OCl^2	+	Cl^2O
Quecksilberoxyd		Chlor		Quecksilberoxychlorid		Unterchlorigsäureanhydrid

Rothgelbes, erstickend riechendes Gas, welches zu einer rothbraunen, bei -20^0 siedenden Flüssigkeit condensirt werden kann. Zerfällt schon beim Aufbewahren in Chlor und Sauerstoff, erwärmt sogar unter Explosion. Leicht löslich in Wasser zu unterchloriger Säure: $HClO$.

Unterchlorige Säure: $HClO$. Nur in Lösung und in Salzen bekannt. Eine Lösung der Säure wird erhalten durch Auflösen des Anhydrids in Wasser oder durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges, in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd und Abgiessen der erzielten Lösung von dem abgeschiedenen Quecksilberoxychlorid, oder Destillation der so bereiteten verdünnten Säure:

$2\,HgO$	+	$4\,Cl$	+	H^2O	=	Hg^2OCl^2	+	$2\,HClO$
Quecksilberoxyd		Chlor		Wasser		Queksilberoxychlorid		Unterchlorige Säure

Unterchlorige Säure wird ferner erhalten bei der Destillation von Chlorkalklösung mit verdünnter, zur vollständigen Zersetzung ungenügender Salpetersäure, sowie beim Einleiten von Chlor in Chlorkalklösung.

Verdünnt: farblose; concentrirt: gelbe, chlorähnlich riechende Lösung, welche leicht in Chlor, Chlorsäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt; die unterchlorige Säure wirkt daher, ebenso wie ihre Salze, stark oxydirend und hierdurch bleichend. Sie ist eine schwache einbasische Säure, deren Salze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Dieselben werden als Hypochlorite bezeichnet; sie finden ihrer bleichenden Wirkung wegen Anwendung in der Technik (*Eau de Javelle*, *Eau de Labaraque*, Chlorkalk). Nur verdünnte Lösungen der unterchlorigen Säure können destillirt werden, concentrirte erleiden eine Zersetzung. Mit Quecksilber geschüttelt, liefert die unterchlorige Säure gelbes, in verdünnter Salzsäure lösliches Oxychlorid, wogegen Chlor weisses, in Salzsäure unlösliches Quecksilberchlorür bildet. Salpetersaures Silber fällt aus den unterchlorigsauren Salzen oder aus den Lösungen der Säure, in Folge der leichten Zersetzbarkeit des unterchlorigsauren Silbers, nur Chlorsilber.

Die Hypochlorite sind in reinem Zustande wenig bekannt; sie werden neben Chlormetall gebildet bei der Einwirkung von Chlor auf die Hydroxyde der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle unter Vermeidung von Wärme (vergl. oben). Auf Zusatz von Salzsäure oder von anderen Säuren werden die Hypochlorite unter Chlorentwickelung zersetzt. Bleiacetat ruft zunächst einen weissen Niederschlag von Chlorblei hervor, der jedoch allmälig in Folge der Bildung von Bleisuperoxyd eine gelbe und schliesslich eine braune Farbe annimmt.

Unterchlorsäureanhydrid, Chlordioxyd: ClO^2. Gelbes, durch Kälte zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtbares, leicht unter Explosion sich zersetzendes Gas, welches beim vorsichtigen Erwärmen von Kaliumchlorat mit concentrirter Schwefelsäure entsteht:

$3KClO^3$	+	$2H^2SO^4$	=	$2ClO^2$	+	$KClO^4$	+	$2KHSO^4$	+	H^2O
Kaliumchlorat		Schwefelsäure		Unterchlorsäureanhydrid		Kaliumperchlorat		Saures Kaliumsulfat		Wasser

Das früher als Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd: Cl^2O^3, betrachtete grün-gelbe, zu einer rothbraunen Flüssigkeit condensirbare Gas, welches beim Erwärmen von Kaliumchlorat, Arsenigsäureanhydrid und wenig

Wasser mit Salpetersäure gebildet wird, besteht nach den Versuchen von Garzarolli-Thurnlackh nur aus einem Gemenge von Unterchlorsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff.

Die chlorige Säure: $HClO^2$, ist nur in ihren Salzen bekannt; das Kaliumsalz, $KClO^2$, entsteht bei der Einwirkung von Unterchlorsäureanhydrid auf eine äquivalente Menge von Kaliumhydroxyd.

Chlorsäure: $HClO^3$. Nur in Lösung und in Salzen bekannt. Sie bildet sich leicht durch Zersetzung der sauerstoffärmeren Säuren des Chlors oder der wässerigen Lösungen derselben im Lichte. Am besten wird eine Lösung der freien Chlorsäure durch Zerlegung ihres Baryumsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure oder ihres Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt. Durch Verdunsten im Vacuum lässt sich nur eine 40 Proc. $HClO^3$ enthaltende Lösung vom specif. Gew. 1,282 bei 14° C., entsprechend der Formel $HClO^3 + 7H^2O$ darstellen, da bei weiterer Concentration Zersetzung in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff eintritt. Die concentrirte Lösung der Chlorsäure wirkt stark oxydirend; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich damit. Salzsäure zersetzt die Chlorsäure und ihre Salze unter Entwickelung von Chlor. Die Chlorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze Chlorate genannt werden. Dieselben entstehen durch Einleiten von Chlor in heisse Lösungen von basischen Oxyden, z. B. bildet sich Kaliumchlorat durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge:

$6KOH$	+	$6Cl$	=	$KClO^3$	+	$5KCl$	+	$3H^2O$
Kalium-hydroxyd		Chlor		Kalium-chlorat		Chlor-kalium		Wasser

Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; sie zeichnen sich durch die leichte Abgabe ihres gesammten Sauerstoffgehaltes aus, so dass sie schon beim Stossen, Schlagen, Erwärmen oder Zusammenreiben mit brennbaren oder leicht oxydirbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Zucker, Cyankalium und anderen organischen Verbindungen dieselben explosionsartig entzünden. Aus diesem Grunde ist es stets sorgfältig zu vermeiden, chlorsaure Salze mit derartigen Körpern durch Zusammenreiben zu mischen!

Ausser durch obiges Verhalten, lassen sich die chlorsauren Salze auch noch durch folgende Merkmale erkennen: Die Lösungen derselben werden durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber dann, wenn man das trockene chlorsaure Salz zuvor erhitzt und es so in ein Chlormetall und Sauerstoff gespalten hat. Auf glühende Kohle geworfen, bewirken die chlorsauren Salze lebhafte Verbrennungserscheinungen; mischt man dieselben mit einer gleichen Menge Zucker und befeuchtet das Gemisch mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Verpuffung statt. Die Lösung der chlorsauren Salze wirkt auf Indigolösung erst dann bleichend ein, wenn man dieselbe mit etwas Salzsäure erwärmt, oder wenn man nach dem Anwärmen etwas schweflige Säure oder schwefligsaures Salz zusetzt; die Chlorsäure wird hierdurch in niedrigere oxydirend wirkende Oxydationsstufen des Chlors verwandelt. Durch Salzsäure werden die Chlorate unter Entwickelung von Chlor, durch concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von Unterchlorsäureanhydrid zersetzt.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure, Perchlorsäure: $HClO^4$. Diese Säure entsteht leicht aus der Chlorsäure durch Einwirkung von Licht oder Wärme. Um sie darzustellen, wird ihr Kaliumsalz mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure vorsichtig destillirt. Bei 110° destillirt wasserfreie Säure: $HClO^4$,

als eine farblose, stark ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,782 specif. Gew. über. Setzt man die Destillation weiter fort, so geht eine feste krystallinische, bei 50⁰ schmelzende Masse: $HClO^4 + H^2O$, über, welche, von Neuem destillirt, nochmals $HClO^4$ liefert, die bei 110⁰ übergeht, während eine wässerige, erst bei 203⁰ siedende Säure: $HClO^4 + 2H^2O$, zurückbleibt. Die Ueberchlorsäure ist eine kräftige einbasische Säure, welche nur im wasserfreien Zustande leicht zersetzlich, dagegen in wässeriger Lösung sehr beständig ist; Salzsäure, schweflige Säure, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff sind daher ohne Einfluss auf dieselbe: Unterschied von Chlorsäure etc. Die wasserfreie Ueberchlorsäure explodirt beim Aufbewahren, ebenso wenn sie mit Phosphor, Papier, Kohle und anderen organischen Stoffen in Berührung gebracht wird. Auf der Haut erzeugt sie schmerzhafte Wunden. In Wasser löst sie sich unter Zischen und Wärmeentwickelung zu einer sauer reagirenden, nicht bleichenden Flüssigkeit.

Die überchlorsauren Salze — Perchlorate — werden erst bei höherer Temperatur zersetzt als die chlorsauren Salze. Salzsäure greift dieselben nicht an, ebensowenig schweflige Säure; es tritt also zum Unterschiede von den chlorsauren Salzen auf Zusatz von Salzsäure keine Bleichung der Indigolösung ein. Mit Schwefelsäure übergossen entwickeln sie kein explosives Gas (ClO^2). Gegen salpetersaures Silber verhalten sie sich wie die chlorsauren Salze. Kaliumsalze verursachen in nicht zu verdünnten Lösungen der Ueberchlorsäure einen körnig-krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat: $KClO^4$. Auf letzterem Verhalten basirt die Anwendung der Ueberchlorsäure als Reagens auf Kaliumsalze. Das Anhydrid der Ueberchlorsäure ist nicht bekannt.

Die von Davy als Euchlorin beschriebene Chlorverbindung des Sauerstoffs, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kalium entstehen sollte, hat sich als ein Gemisch von Chlor, Sauerstoff und Unterchlorsäureanhydrid herausgestellt.

Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

S^2Cl^2: Einfach-Chlorschwefel oder Schwefelmonochlorid,
SCl^2: Zweifach Chlorschwefel oder Schwefeldichlorid,
SCl^4: Vierfach-Chlorschwefel oder Schwefeltetrachlorid.

Die Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel entstehen durch directe Vereinigung beider Elemente; je nach den dabei obwaltenden Bedingungen ist der Chlorgehalt derselben ein verschiedener.

Einfach-Chlorschwefel, Schwefelmonochlorid: S^2Cl^2, entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlor über erwärmten, trockenen Schwefel. Durch Rectification des so erhaltenen Destillates wird er als eine gelbrothe, unangenehm riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,68 und dem Siedepunkte 138⁰ erhalten. Durch Wasser wird der Einfach-Chlorschwefel in Schwefligsäureanhydrid, Schwefel und Chlorwasserstoff zersetzt:

$$2S^2Cl^2 + 2H^2O = SO^2 + 3S + 4HCl.$$

Derselbe findet, mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, Anwendung zum Schwefeln (Vulcanisiren) des Kautschuks.

Zweifach-Chlorschwefel, Schwefeldichlorid: SCl^2. Nicht destillirbares rothes Oel vom specif. Gew. 1,62, erhalten durch Einleiten von Chlor in Einfach-Chlorschwefel, der auf 0⁰ abgekühlt ist,

Vierfach-Chlorschwefel, Schwefeltetrachlorid: SCl^4. Sehr unbeständige, gelbbraune Flüssigkeit, erhalten durch Sättigung von Einfach-Chlorschwefel mit Chlor bei — 20 bis 22°.

Die Chlorverbindungen des Selens und Tellurs haben eine den Schwefelverbindungen entsprechende Zusammensetzung.

Von Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und Schwefel sind bekannt: Schwefligsäurechlorid oder Thionylchlorid: $SOCl^2$, farblose bei 78 bis 82° C. siedende Flüssigkeit, bei Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Phosphorpentachlorid entstehend; Schwefelsäurechlorid oder Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2 (s. S. 179); Sulfuryloxychlorid oder Schwefelsäurechlorhydrin: $SO^2{}^{OH}_{Cl}$, (s. S. 181); Schwefeloxytetrachlorid: $S^2O^3Cl^4$, weisse, krystallinische, bei 57° schmelzende Masse, bei der Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Sulfuryloxychlorid entstehend; Pyrosulfurylchlorid: $S^2O^5Cl^2$, farblose, bei 146° siedende Flüssigkeit, gebildet bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäureanhydrid.

Brom, Br.

Atomgewicht 80, Moleculargewicht 160, einwerthig.

Das Brom, dessen Name von βρῶμος: Gestank, abgeleitet ist, wurde im Jahre 1826 von Balard in Montpellier in der Mutterlauge des Mittelländischen Meerwassers entdeckt. Es findet sich nirgends in der Natur im freien Zustande, sondern stets nur gebunden. So kommt es z. B. als Begleiter des Chlors in Verbindung mit Natrium, Kalium, Calcium und besonders mit Magnesium vor. In dieser Gestalt findet sich das Brom im Meerwasser (auf 100 Thle. Chlor 0,34 Thle. Brom) und in den darin lebenden pflanzlichen und thierischen Organismen, ferner in Soolquellen und den daraus gewonnenen Mutterlaugen und Mutterlaugensalzen. Die Mutterlaugen z. B. von Kreuznach, Stassfurt, Schönebeck, Sligo, Tarentum, Natrona und anderen Orten Amerikas enthalten kleinere oder grössere Mengen von Bromverbindungen. Sehr selten kommt das Brom als Bromsilber in der Natur vor.

Darstellung. Das meiste Brom des continentalen Handels wird in Stassfurt aus den Mutterlaugen der Abraumsalze gewonnen; ein anderer, sehr beträchtlicher Theil wird in Nordamerika aus den Mutterlaugen der Salinen fabricirt; geringere Mengen liefern Frankreich und England. Die Bromgewinnung in Stassfurt geschieht in folgender Weise: Die durch wiederholtes Eindampfen und Krystallisirenlassen möglichst von Chlorverbindungen befreiten Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation, welche das Brom im Wesentlichen als Brommagnesium enthalten, werden in grossen, würfelförmigen, aus einem Stücke bestehenden Steingefässen von circa 3 cbm Inhalt, welche mit einer schweren Steinplatte verschlossen sind, mit Schwefelsäure und Braunstein gemischt, und die Mischung durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt. Das sich entwickelnde Brom entweicht durch ein in die Steinplatte eingefügtes Bleirohr zunächst in eine gut gekühlte Schlange von Steingut und tritt aus dieser durch einen Vorstoss aus Glas in grosse Woulff'sche Flaschen ein, in welchen sich das

Brom und Bromwasser ansammelt. Die hier nicht verdichteten Bromdämpfe werden auf Eisenabfälle oder in Kalilauge geleitet, um später auf Bromkalium verarbeitet zu werden. Im Anfange entwickelt sich reines Brom, in den letzten Stadien des Processes dann Chlorbrom und schliesslich reines Chlor. Die Operation wird unterbrochen, sobald sich die beginnende Entwickelung des Chlorbroms durch die hellere Färbung in dem Glasvorstosse anzeigt.

Das auf obige Weise gewonnene Brom, welches neben organischen Bromverbindungen (Bromoform: $CHBr^3$, Chlorbromoform: $CHBr^2Cl$, Bromkohlenstoff: CBr^4) stets wechselnde Mengen von Chlorbrom enthält, wird aus Glasretorten der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei geht das Chlorbrom zuerst über, das Bromoform etc. bleibt im Rückstande. Die letzten Spuren von Chlor können aus dem Brom nur durch Rectification desselben über gepulvertes Bromkalium entfernt werden. Der bei der Darstellung des Broms sich vollziehende Process wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$MgBr^2$	+	MnO^2	+	$2H^2SO^4$	=	$MgSO^4$	+	$MnSO^4$	+	$2Br$	+	$2H^2O$
Brom-magnesium		Mangan-superoxyd		Schwefel-säure		Magnesium-sulfat		Mangan-sulfat		Brom		Wasser

In der Neuzeit ist das Verfahren der Herstellung von Brom auch in der Weise abgeändert worden, dass man die bromhaltige Lauge in Sandstein- oder Thonbehältern, die mit Thonkugeln oder Coaks gefüllt sind, langsam von oben nach unten fliessen lässt, während man von unten Chlorgas und Wasserdampf einströmen lässt. Die von Brom befreite Lauge fliesst unten ab, während das freigemachte Brom:

$MgBr^2$	+	$2Cl$	=	$2Br$	+	$MgCl^2$
Brommagnesium		Chlor		Brom		Chlormagnesium

oben entweicht und in geeigneten Condensationsapparaten verdichtet wird.

Auch durch Destillation der bromhaltigen Mutterlaugen mit Kaliumdichromat und Salzsäure, und Einleiten der Bromdämpfe in Vorlagen, die mit Eisendrehspänen gefüllt sind, hat man Brom gewonnen:

$3MgBr^2$	+	$K^2Cr^2O^7$	+	$14HCl$	=	$2KCl$	+	$3MgCl^2$	+	Cr^2Cl^6
Brom-magnesium		Kalium-dichromat		Chlor-wasserstoff		Chlor-kalium		Chlor-magnesium		Chrom-chlorid

+	$6Br$	+	$7H^2O$
	Brom		Wasser

Fe	+	$2Br$	=	$FeBr^2$
Eisen		Brom		Eisenbromür

Das so gebildete Eisenbromür wird sodann entweder auf andere Brommetalle (Bromkalium) verarbeitet, oder zur Abscheidung des freien Broms nochmals mit Kaliumdichromat und Salzsäure destillirt.

Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkel rothbraune, fast schwarze Flüssigkeit vom specif. Gew. 3,187 bei 0°, 2,97 bis 2,99 bei 15° (Wasser = 1), 80 (H = 1), 5,542 (Luft = 1). Obschon dasselbe erst bei 60° siedet, so verwandelt es sich doch schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in einen braunrothen, erstickend riechenden, die Athmungsorgane heftig angreifenden Dampf. Bei Weissgluth zeigt der Bromdampf nur ein specif. Gew. von 3,6 (Luft = 1); hieraus scheint hervorzugehen, dass sich bei dieser Temperatur ein Theil der Brom-

molecüle in freie Atome gespalten hat. Bei — 7,2 bis 7,3° [1]) **erstarrt** das Brom zu einer **krystallinischen**, fast **metallglänzenden Masse**. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether löst es sich in jedem Verhältnisse, in Wasser von 15° in ungefähr 30 Theilen, und zwar zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Broms: Bromwasser, *Aqua Bromi s. Aqua bromata*, erleidet im Lichte kaum eine Zersetzung, beim Abkühlen liefert sie, ähnlich wie das Chlorwasser, ein krystallinisches Hydrat, das Bromhydrat: $2Br + 10H^2O$.

In seinen chemischen Eigenschaften hat das Brom grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor, nur ist seine Affinität im Allgemeinen etwas schwächer, als die des Chlors, so dass es aus dem Bromwasserstoff und den Brommetallen durch Chlor ausgetrieben wird. Organische Farbstoffe werden durch Brom gebleicht, jedoch schwächer als durch Chlor. Mit Metallen verbindet es sich direct zu Brommetallen, welche je nach ihrem Bromgehalte als Bromüre oder Bromide bezeichnet werden. Die Darstellung derselben geschieht entsprechend der der Chlormetalle s. S. 206. Gegen Schwefelwasserstoff, gegen oxydirbare Körper und gegen die Hydroxyde der Alkalimetalle verhält sich das Brom ebenso wie das Chlor.

Erkennung. Freies Brom ist leicht an dem erstickenden Geruche, der braunrothen Farbe, sowie an den bleichenden Eigenschaften seines Dampfes zu erkennen. Kleine Mengen färben ebenso wie das freie Chlor Jodkaliumstärkepapier durch abgeschiedenes Jod blau:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Brom}}{Br} = \underset{\text{Bromkalium}}{KBr} + \underset{\text{Jod}}{J}$$

Feuchtes Stärkemehl wird durch freies Brom orangegelb gefärbt.

Die Erkennung des gebundenen Broms in der Bromwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden Brommetallen beruht auf der Fällbarkeit derselben durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung. Das Brom scheidet sich dabei in Gestalt von gelblichweissem, käsigem Bromsilber: $AgBr$, ab, welches unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak, aber leicht löslich in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung ist. Mercuronitrat fällt gelblich weisses Quecksilberbromür: Hg^2Br^2, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Chlor- und Bromwasser. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden wie die unlöslichen Chlorverbindungen (s. S. 208) erkannt. Erwärmt man die Brommetalle mit concentrirter Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von freiem Brom. Auch concentrirte Schwefelsäure allein liefert beim Erwärmen mit Brommetallen freies Brom, neben Bromwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Bromkalium}}{KBr} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{KHSO^4} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{HBr}$$

[1]) Nach anderen Angaben bei — 21 bis 24° C.

$$\underset{\text{Bromwasserstoff}}{2\,HBr} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO^2} + \underset{\text{Brom}}{2\,Br} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Versetzt man die Lösung eines Brommetalles oder ein in Wasser fein vertheiltes Brommetall tropfenweise mit Chlorwasser, so nimmt die Mischung nach dem Umschütteln, je nach der Menge des durch das Chlor frei gemachten Broms, eine gelbe bis gelbbraune Farbe an:

$$\underset{\text{Bromkalium}}{KBr} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Brom}}{Br}$$

Schüttelt man sodann die Flüssigkeit mit etwas Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so wird das Brom mit mehr oder minder braungelber Färbung von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Die braune Farbe des Aethers, Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs verschwindet wieder, sobald man diese Lösungen mit etwas Kalilauge schüttelt, indem hierdurch Bromkalium und Kaliumbromat gebildet werden:

$$6\,Br + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KHO} = \underset{\text{Bromkalium}}{5\,KBr} + \underset{\text{Kaliumbromat}}{KBrO^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Erwärmt man letztere Flüssigkeit dann wieder mit Braunstein und Schwefelsäure, so wird von Neuem freies Brom abgeschieden.

Soll Brom in kleinen Mengen, z. B. in Soolquellen, nachgewiesen werden, so muss man ein grösseres Quantum derselben eindampfen, den trocknen Rückstand mit Alkohol extrahiren, die alkoholische Lösung, welche die Brommetalle enthält, eindampfen und den Rückstand dann in vorstehender Weise auf Brom prüfen.

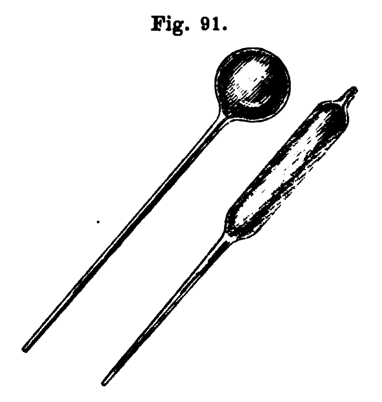
Die Gegenwart von Chlormetallen hindert die Erkennung der Brommetalle nicht, wohl aber leicht die der Jodmetalle. Um Brom neben Chlor und Jod nachzuweisen, bedient man sich daher des abweichenden Verhaltens, welches das aus salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat gefällte Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Ammoniak zeigt. Digerirt man das frisch gefällte, gut ausgewaschene Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Ammoniaklösung, so wird nur das Brom- und Chlorsilber gelöst, wogegen das darin fast unlösliche, gelbe Jodsilber zurückbleibt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung lässt sich dann durch Uebersättigen derselben mit Salpetersäure das Chlor- und Bromsilber wieder abscheiden und in letzterem das Brom durch Schütteln mit Chloroform und wenig Chlorwasser, wie oben angegeben, erkennen. Auch durch Destillation mit Eisenchlorid, welches nur die Jodmetalle und nicht die Brommetalle zerlegt, oder durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Palladiumchlorür, wodurch alles Jod als Palladiumjodür abgeschieden wird, lässt sich das Jod vor der Prüfung auf Brom entfernen.

Die quantitative Bestimmung des freien Broms ist in einer ähnlichen Weise auszuführen wie die des freien Chlors, und zwar derartig, dass man das in einem Glaskügelchen (Fig. 91, a. f. S.) abgewogene Brom in eine überschüssige Lösung von Jodkalium bringt, das Kügelchen vorsichtig zerdrückt und dann das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titrirt. Je 1 ccm letzterer Lösung (s. S. 214) entspricht 0,0127 g Jod, bezüglich 0,008 g Brom. Das Abwiegen des Broms ist in der Weise auszuführen, dass man das trockne, gewogene Glaskügelchen mit der Spitze in das Brom eintaucht, alsdann die

Luft aus dem Kügelchen durch Erwärmen austreibt und so bei dem Abkühlen eine theilweise Füllung desselben mit Brom bewirkt. Die Spitze ist alsdann in der Flamme zuzuschmelzen und die Kugel von Neuem zu wägen.

Ist das untersuchte Brom chlorhaltig, so lässt sich die Menge desselben nicht unmittelbar aus der Menge des ausgeschiedenen Jods berechnen, da auch das gleichzeitig vorhandene Chlor, ebenso wie das Brom, Jod aus dem Jodkalium abscheidet. In diesem Falle lässt sich die Menge des Chlors und Broms nach nachstehenden Gleichungen ermitteln.

Fig. 91.



Ist A die Menge des angewendeten, wasserfreien, chlorhaltigen Broms, B die Menge des hierdurch ausgeschiedenen Jods und x die Menge das in A vorhandenen Chlors, so ergiebt sich letzteres als:

$$x = \frac{B - \frac{J}{Br} \cdot A}{\frac{J}{Cl} - \frac{J}{Br}} = \frac{B - 1{,}5875 \cdot A}{1{,}990}.$$

Die Menge des Broms beträgt dann $A - x$. Vergl. auch S. 240.

Die maassanalitische Bestimmung des Broms im Bromwasser ist in der gleichen Weise auszuführen, wie die des Chlors in Chlorwasser (s. dort).

Die quantitative Bestimmung des Broms in den Brommetallen geschieht in analoger Weise, wie die des Chlors in den Chlormetallen (s. S. 210), indem das Brom durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung in Bromsilber, AgBr, übergeführt wird. Es gelten auch hier die bei der Bestimmung des Chlors erörterten Vorsichtsmaassregeln, nur ist das schliesslich zur Wägung zu bringende Bromsilber zuvor nicht mit Salzsäure und Salpetersäure, sondern naturgemäss mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure oder mit Salpetersäure und etwas Bromwasser zu befeuchten und einzutrocknen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(188)}{AgBr} : \underset{(80)}{Br} = \text{Gefundene Menge } AgBr : x.$$

Soll Brom neben Chlor gewichtsanalytisch bestimmt werden, so pflegt dies indirect in folgender Weise zu geschehen: Man fällt mit Silbernitratlösung Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht gut aus, trocknet bei 100° anfänglich im Trichter, schliesslich im Tiegel und bestimmt so nach Abzug des Filtergewichts die Summe von $AgCl + AgBr$. Diese Operationen sind jedoch bei Abschluss der reducirenden Einwirkung des Lichtes, also möglichst im Dunkeln auszuführen. Die Herstellung eines gewogenen, d. h. eines bei 100° getrockneten, dem Gewichte nach bekannten, Filters geschieht in der Weise, dass man ein Filter entsprechender Grösse zusammengefaltet in einen gewogenen Tiegel bringt, dasselbe zwei Stunden lang bei 100° trocknet, es dann in dem gut bedeckten Tiegel im Exsiccator erkalten lässt und schliesslich Filter und Tiegel wägt. Hierauf wird Tiegel und Filter nochmals bei 100° einige Zeit getrocknet, nach dem Erkalten abermals gewogen und dies so lange fortgesetzt, bis das Gewicht ein constantes geworden ist. Das Trocknen des auf einem derartigen Filter gesammelten Niederschlages geschieht zunächst im Trichter, dann ebenfalls in

einem gewogenen Tiegel bei 100° bis zum constanten Gewichte. An Stelle des Tiegels lässt sich zur Herstellung eines gewogenen Filters auch vortheilhaft ein dünnwandiges, mit Glasstopfen verschliessbares Gläschen (Wägegläschen) verwenden.

Hat man auf diese Weise die Summe von $AgCl + AgBr$ ermittelt, so bringt man einen beliebigen, jedoch genau gewogenen Theil des Niederschlages von dem Filter in einen gewogenen Porcellantiegel, vertauscht den Deckel desselben mit einem durchlöcherten Porcellandeckel, erhitzt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem trockenen Chlorstrome, welchen man durch ein spitz zugehendes Glas- oder Porcellanrohr bis nahe auf die Oberfläche des Niederschlages leitet, zum Schmelzen (dunkelste Rothgluth) und wägt, nachdem der Tiegel erkaltet und das darin befindliche Chlor durch Luft ersetzt ist. Diese Operation ist alsdann noch einmal 10 Minuten lang zu wiederholen, um zu sehen, ob noch eine Gewichtsveränderung stattfindet. Sollte letzteres der Fall sein, so muss die Operation ein drittes Mal wiederholt werden. Der Rückstand besteht aus reinem Chlorsilber.

Die Berechnung des Broms und Chlors aus den so erzielten Daten geschieht in nachstehender Weise: Angenommen, die Summe von AgCl und AgBr habe 1,5 g, der Gewichtsverlust, nach dem Erhitzen von 1,0 g dieses Gemisches im Chlorstrome, habe 0,08 g betragen. Da letztere Gewichtsabnahme nichts Anderes ist, als die Differenz zwischen der zuerst vorhanden gewesenen Menge von Bromsilber und dem daraus erzeugten Chlorsilber, so muss sich jene Menge berechnen lassen, indem man ansetzt: Differenz zwischen dem Atomgewicht des Bromsilbers ($AgBr = 188$) und dem des Chlorsilbers ($AgCl = 143{,}5$): $188 - 143{,}5 = 44{,}5$, zu dem Atomgewicht des Bromsilbers, wie jene Gewichtsabnahme zu x; also:

$$44{,}5 : 188 = 0{,}008 : x;\ x = 0{,}338.$$

In 1 g jenes Gemenges von AgCl und AgBr sind also enthalten 0,338 g AgBr und $1 - 0{,}338 = 0{,}662$ g AgCl, in der Gesammtmenge von 1,5 g $AgCl + AgBr$ mithin 0,507 g AgBr und 0,993 g AgCl.

Diese Methode giebt jedoch nur genaue Resultate, wenn die Menge des Broms nicht zu gering ist. Ist letzteres der Fall, wie z. B. bei der Untersuchung von Salzsoolen, so ist es zunächst nöthig, das Brom möglichst zu concentriren. Dies geschieht, indem man ein grösseres, abgemessenes oder abgewogenes Quantum der betreffenden Flüssigkeit zunächst mit Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch macht, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. digerirt, den alkoholischen Auszug verdunstet und den so verbleibenden Rückstand dann erst mit Silbernitrat fällt.

Anwendung. Das Brom dient zur Darstellung der Brommetalle (Bromkalium etc.), sowie als Desinfections- und als Oxydationsmittel an Stelle von Chlor.

Prüfung. Die Reinheit des käuflichen Broms ergiebt sich durch folgendes Verhalten:

1) **Flüchtigkeit.** Einige Tropfen Brom auf einem Uhrglase oder Porcellanschälchen freiwillig verdunstet, dürfen keinen Rückstand hinterlassen.

2) **Bromoform, Bromkohlenstoff.** Einige Tropfen Brom in überschüssigen Salmiakgeist oder in Kali- oder Natronlauge eingetragen, müssen sich vollkommen klar lösen. Organische Bromverbindungen scheiden sich allmälig in schweren öligen Tropfen ab:

$$3\,Br + 4\,NH^4.OH = 3\,NH^4Br + N + 4\,H^2O$$

Brom — Ammoniumhydroxyd — Bromammonium — Stickstoff — Wasser

3) Jod. Eine wässerige Lösung des Broms (1 : 30) werde mit überschüssigem Eisenpulver digerirt und die filtrirte Flüssigkeit dann folgendermaassen geprüft:

a) mit Wasser verdünnt, gebe sie nach Zufügung von einigen Tropfen Salzsäure, von etwas Stärkekleister und einem Tropfen verdünnter Kaliumnitritlösung keine Blaufärbung;

b) in einem Reagenzglase mit etwas Eisenchloridlösung gemischt und mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, dürfen diese Lösungsmittel nach dem Absetzen nicht violettroth gefärbt erscheinen.

4) Chlor (Chlorbrom). Da das käufliche Brom stets kleine Mengen von Chlor enthält, so ist der Nachweis des letzteren in quantitativer Weise zu führen. Zu diesem Zwecke unterwerfe man dasselbe, nach vorhergegangener Entwässerung mittelst Chlorcalcium und darauf folgender Rectification in einer langhalsigen Retorte, der directen Titration (vergl. S. 237), oder man führe es (etwa 5 g) in Bromammonium über und prüfe letzteres durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung (s. *Ammonium bromatum*). Ein Chlorgehalt von 1 bis 2 Proc. ist nicht zu beanstanden.

Nach den Vorschlägen der Pharmacopöe-Commission soll die Prüfung des Broms auf Chlor in folgender Weise ausgeführt werden: 1 ccm wässeriger Bromlösung (*Aqua bromi* 1 : 30) mit 9 ccm Wasser verdünnt, darauf mit 3 ccm Ammoniumcarbonatlösung (1 : 3, mit 1 Thl. Salmiakgeist versetzt) und 5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung gemischt und kräftig geschüttelt, soll ein Filtrat geben, welches nach dem Ansäuren mit Salpetersäure weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt wird, noch sofort Flocken von Chlorsilber abscheidet. Bei einem Chlorgehalte von 1 Proc. soll jenes angesäuerte Filtrat nur sehr schwach opalisirend erscheinen und nach Verlauf von einer Stunde noch keinen Bodensatz liefern, bei einem Chlorgehalte von 2 Proc. noch völlig durchscheinend sein und erst nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde Chlorsilber als weissen Bodensatz absetzen, bei einem Chlorgehalte von 3 Proc. noch durchscheinend sein und erst nach 2 bis 3 Minuten Flocken absetzen, bei einem Chlorgehalte von 4 Proc. dagegen in 2 cm tiefer Schicht bis zur Undurchsichtigkeit getrübt sein und sofort beginnen, dichte Flocken abzuscheiden. Diese, in ihren Resultaten jedenfalls nur annähernde Prüfungsmethode basirt auf der leichten Löslichkeit des nach obigen Angaben gebildeten Chlorsilbers, sowie der Schwerlöslichkeit des Bromsilbers in Ammoniumcarbonatlösung.

Bromum solidificatum. Unter dieser Bezeichnung gelangt ein inniges Gemisch von flüssigem Brom mit Kieselguhr zu Desinfectionszwecken in den Handel, welches durch Pressen in Würfel- oder Stäbchenform gebracht ist.

Wasserstoffverbindungen des Broms.

Das Brom liefert ebenso wie das Chlor nur eine Wasserstoffverbindung, den Bromwasserstoff: HBr.

Bromwasserstoff: HBr.

Moleculargewicht: 81.

(In 100 Thln., **Br**: 98,77; **H**: 1,23.)

Abweichend vom Chlorwasserstoff, entsteht diese Verbindung nicht, wenn ein Gemisch aus Brom und Wasserstoff dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, dagegen findet eine directe Vereinigung gleicher Volume jener beiden Gase bei höherer Temperatur statt, namentlich leicht bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin. Aus Bromnatrium oder einem anderen Brommetall kann der Bromwasserstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure nicht dargestellt werden, da ein Theil des gebildeten Bromwasserstoffs sich mit der Schwefelsäure unter Bildung von Brom, Schwefligsäureanhydrid und Wasser zersetzt (s. S. 237). Wendet man jedoch an Stelle der Schwefelsäure concentrirte Phosphorsäure an, so resultirt reines Bromwasserstoffgas. Am geeignetsten wird der Bromwasserstoff bereitet durch Zerlegung von Bromphosphor mit Wasser.

Darstellung. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Kolben ein Gemisch aus 1 Thl. amorphen Phosphors mit 2 Thln. Wasser und lässt hierauf 10 Thle. Brom, welche sich in einem kleinen Scheidetrichter befinden (Fig. 92), allmälig zutropfen. Anfangs verursacht jeder hineinfallende Tropfen eine von Lichterscheinung begleitete schwache Verpuffung. Sobald jedoch erst eine grössere Menge Bromwasserstoff erzeugt ist, findet eine ruhige Entwickelung dieses Gases statt, welches man, um es von freiem Brom zu befreien, durch ein U-förmiges, mit Glasscherben und feuchtem gewöhnlichem Phosphor gefülltes Rohr leitet. Ist alles Brom eingetragen, so befördert man die Entwickelung des Bromwasserstoffs durch gelindes Erwärmen:

Fig. 92.



P	+	$3\,Br$	=	PBr^3
Phosphor		Brom		Phosphorbromür

PBr^3	+	$3\,H^2O$	=	$3\,HBr$	+	H^3PO^3
Phosphorbromür		Wasser		Bromwasserstoff		Phosphorige Säure

Leitet man das entwickelte Bromwasserstoffgas zur Darstellung von wässeriger Bromwasserstoffsäure in Wasser, so hat man zu beachten, dass letzteres nicht in den Entwickelungsapparat zurücksteigt. Man verbindet daher zweckmässig

das U-förmige Rohr mit einem Kugelrohre (Fig. 93), welches nur wenige Millimeter in das absorbirende Wasser eintaucht, oder mit einer Retorte, welche in gleicher Weise mit dem Wasser in Berührung ist (Fig. 94).

Obige Darstellungsmethode des Bromwasserstoffs kann zweckmässig auch in der Weise modificirt werden, dass man in den trockenen Entwickelungskolben (Fig. 92) zunächst eine 1 cm hohe Schicht von flüssigem Paraffin (*Paraffinum liquidum Pharm. germ.*, Bd. II) bringt, dann ein gewogenes Quantum gewöhnlichen Phosphors in dieselbe einträgt und hierauf unter Abkühlung die zur Ueberführung des Phosphors in Phosphorbromür erforderliche Brommenge aus dem Scheidetrichter langsam zufliessen lässt (auf 10 g Phosphor 77 g Brom). Ist alles Brom zugefügt, so bringt man die zur Zersetzung des gebildeten Phosphorbromürs erforderliche Menge Wasser in den Scheidetrichter (18 g Wasser auf obige Mengen) und lässt dasselbe tropfenweise zufliessen.

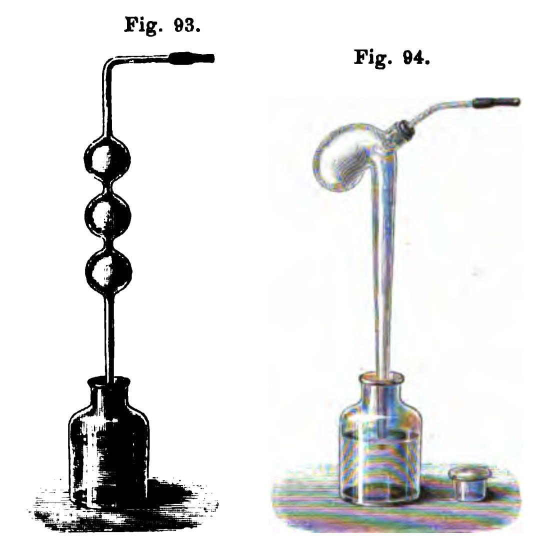


Fig. 93. Fig. 94.

Eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff lässt sich auch erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Bromwasser, und Destilliren der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten, durch gelindes Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit.

Eine Lösung von circa 10 Proc. HBr lässt sich auch *ex tempore* dadurch bereiten, dass man eine Lösung von 10 g Bromkalium und 12 g Weinsäure in 60 g Wasser eine Stunde lang stehen lässt und hierauf von dem ausgeschiedenen Weinstein klar abgiesst:

$$KBr + C^4H^6O^6 = HBr + C^4H^5KO^6.$$

Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, dem Chlorwasserstoff sehr ähnliches Gas vom specif. Gewichte 2,8 (Luft = 1), 40,5 (H = 1). Durch starken Druck und niedrige Temperatur (— 73°) verdichtet er sich zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche schliesslich (— 87°) krystallinisch erstarrt. Ein Liter Bromwasserstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,6167 g. In Wasser ist der Bromwasserstoff leicht löslich zu einer stark sauren Flüssigkeit, welche gewöhnlich **Bromwasserstoffsäure** (*Acidum hydrobromicum*, *Acidum hydrobromatum*) genannt wird. Die bei 0° gesättigte Säure enthält 82,02 Proc. HBr; sie besitzt das specif. Gewicht 1,78 und entspricht der Formel $HBr + H^2O$. Unterwirft man wässerige Bromwasserstoffsäure der Destillation, so geht, ähnlich wie bei der Chlorwasserstoffsäure, je nach der Concentration, erst

Wasser oder Bromwasserstoffgas über, bis eine bei 125 bis 126° constant siedende, circa 48 Proc. HBr enthaltende Säure vom specif. Gewichte 1,49 bei 14°, entsprechend der Formel $HB + 5H^2O$, gebildet ist.

Mit Luft in Berührung, bräunt sich die wässerige Bromwasserstoffsäure in Folge theilweiser Oxydation und dadurch bedingter Abscheidung von Brom:

$$2HBr + O = H^2O + 2Br.$$

Anwendung. Die Bromwasserstoffsäure findet als Säure von 10 und von 25 Proc. HBr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der Bromwasserstoffsäure kennzeichnet sich zunächst durch die Farblosigkeit, die Flüchtigkeit und das richtige specifische Gewicht. Sie sei frei von Brom (damit geschütteltes Chloroform bleibe ungefärbt), von Schwefelsäure, von Jodwasserstoffsäure (s. Bromprüfung) und von Chlorwasserstoffsäure. Zum Nachweise der letzteren neutralisire man 10 g unter Anwendung von Wärme genau mit reinem Kaliumcarbonat, verdampfe zur Trockne und prüfe den Rückstand maassanalytisch wie unter Bromkalium angegeben ist.

Gehalt der wässerigen Bromwasserstoffsäure an HBr, nach H. Topsoe.

Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HBr	Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HBr
14°	1,490	48,17	13°	1,253	29,68
14°	1,485	47,87	13°	1,232	27,62
13°	1,460	46,09	13°	1,200	24,35
14°	1,451	45,45	14°	1,164	20,65
13°	1,438	44,62	14°	1,131	16,92
13°	1,431	43,99	14°	1,118	15,37
13°	1,419	43,12	14°	1,097	12,96
13°	1,368	39,13	14°	1,089	11,94
13°	1,349	37,86	14°	1,075	10,19
13°	1,335	36,67	14°	1,055	7,67
13°	1,302	33,84			

Gehalt der Bromwasserstoffsäure bei 15° C. nach J. Biel.

Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gewicht
1	1,0082	13	1,102	25	1,209	37	1,338
2	1,0155	14	1,110	26	1,219	38	1,350
3	1,0230	15	1,119	27	1,229	39	1,362
4	1,0305	16	1,127	28	1,239	40	1,375
5	1,038	17	1,136	29	1,249	41	1,388
6	1,046	18	1,145	30	1,260	42	1,401
7	1,053	19	1,154	31	1,270	43	1,415
8	1,061	20	1,163	32	1,281	44	1,429
9	1,069	21	1,172	33	1,292	45	1,444
10	1,077	22	1,181	34	1,303	46	1,459
11	1,085	23	1,190	35	1,314	47	1,474
12	1,093	24	1,200	36	1,326	48	1,490

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Broms.

Sauerstoffverbindungen des Broms, entsprechend den Oxyden des Chlors, sind bis jetzt nicht bekannt. Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen sind folgende dargestellt:

$HBrO$: Unterbromige Säure,
$HBrO^3$: Bromsäure,
$HBrO^4$: Ueberbromsäure.

Diese Säuren haben in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors.

Unterbromige Säure: $HBrO$. Eine wässerige, strohgelb gefärbte, bleichend wirkende Lösung wird erhalten durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxyd:

$$2HgO + 4Br + H^2O = 2HBrO + Hg^2OBr^2$$

Quecksilberoxyd, Brom, Wasser, Unterbromige Säure, Quecksilberoxybromid

Die Salze der unterbromigen Säure werden Hypobromite genannt. Dieselben gleichen bezüglich der Darstellung und den Eigenschaften den Hypochloriten.

Bromsäure: $HBrO^3$. Nur in wässeriger, der Chlorsäure analog zu bereitender Lösung bekannt. Durch Concentriren im Vacuum lässt sich eine Lösung von 50,6 Proc. $HBrO^3$, entsprechend der Formel $HBrO^3 + 7H^2O$, erhalten.

Ueberbromsäure: $HBrO^4$. Die Lösung dieser Säure soll durch Einwirkung von Brom auf verdünnte Ueberchlorsäurelösung erhalten werden (?).

Chlorbrom: $BrCl$. Chlor wird von Brom in reichlicher Menge absorbirt; es entsteht eine rothgelbe, sehr flüchtige, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser zu einem gelben, stark bleichenden Liquidum löst. Das Chlorbrom ist nur bei niedriger Temperatur beständig. Unter 0^0 verbindet es sich mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrate.

Jod, J.

Atomgewicht 127, Moleculargewicht 254, einwerthig [1]).

Geschichtliches. Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois in Paris, in der Mutterlauge einer aus der Asche von Seepflanzen bereiteten Soda entdeckt, darauf von Davy und Gay-Lussac näher untersucht, und von letzterem wegen der Farbe seines Dampfes als Jod bezeichnet, abgeleitet von ἰωειδής: veilchenblau.

Vorkommen. Das Jod findet sich in kleiner Menge sehr verbreitet in der Natur, jedoch kommt es ebenso wenig wie das Chlor und Brom, welche es fast immer begleiten, im freien Zustande vor, sondern stets nur an Metall gebunden. So z. B. in vielen Soolquellen, in manchen Mineralwässern, sowie besonders im Meerwasser, aus welchem es in alle darin lebenden Pflanzen und Thiere und die davon abstammenden Producte gelangt. — Daher der Jodgehalt im Carrageenmoos, Wurmmoos, Badeschwamm, Leberthran etc. — Jod findet sich ferner im Chilisalpeter, im Steinsalz, in den Steinkohlen, in manchen Phosphoriten und Dolomiten, im Curaçaoguano, sowie als Mineral in Verbindung mit Blei, Silber und Zink.

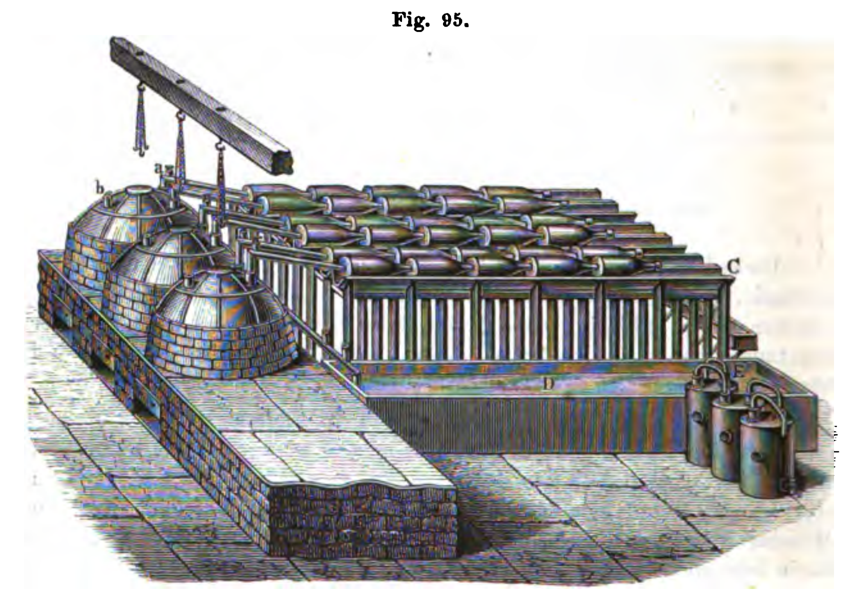
Darstellung. Die Hauptmasse des im Handel befindlichen Jods wird aus der Asche der Seepflanzen (hauptsächlich in Glasgow, Brest und Cherbourgh) bereitet, unter denen *Fucus palmatus*, *F. vesiculosus*, *F. crispus*, *F. nodosus*, *F. serratus*, ferner *Laminaria digitata* und *saccharina* die wichtigsten sind. Die Asche derselben, welche in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt wird, enthält 0,1 bis 0,5 Proc. Jod. Während man früher die Seepflanzen rasch einäscherte und so eine mehr oder minder feste, zusammengeschmolzene Masse erzielte, zieht man es jetzt vor, die Pflanzen nur zu verkohlen. Der verkohlte Rückstand, welcher neben viel Natriumcarbonat noch hauptsächlich Sulfate und Thiosulfate, sowie Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die gewonnene Lauge durch wiederholtes Eindampfen und Erkaltenlassen möglichst von den schwerer löslichen, krystallisirbaren Salzen befreit, während die leicht löslichen Brom- und Jodverbindungen in den Mutterlaugen bleiben. Letztere werden sodann behufs Zerlegung der noch vorhandenen Carbonate und Schwefel-

---

[1]) Im Jodtrichlorid: JCl^3, fungirt das Jod als dreiwerthiges, in der Orthoüberjodsäure sogar als siebenwerthiges Element.

verbindungen mit Schwefelsäure neutralisirt, das gebildete Natriumsulfat möglichst durch Auskrystallisirenlassen entfernt und die rückständige Lauge mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt. Die Destillation geschieht meist in eisernen, halbkugelförmigen, mit Bleideckel zu verschliessenden Kesseln, aus

Fig. 95.



denen die bei gelinder Erwärmung sich entwickelnden Joddämpfe in eine Reihe unter einander verbundener, kegelförmiger Glas- oder Steingutgefässe geleitet werden, in denen sie sich dann als feste Masse verdichten (Fig. 95).

$$2\,NaJ + MnO^2 + 3\,H^2SO^4 = 2\,NaHSO^4 + MnSO^4 + 2\,J + 2\,H^2O$$

Jod-natrium	Mangan-superoxyd	Schwefel-säure	Saures Natriumsulfat	Mangan-sulfat	Jod	Wasser

Auch durch vorsichtiges Einleiten von Chlor in die auf die angegebene Weise erhaltene Jodlauge lässt sich das Jod in Gestalt eines schwarzen, pulverigen Niederschlages erhalten:

$$NaJ + Cl = NaCl + J$$

Jodnatrium	Chlor	Chlornatrium	Jod

Ein Ueberschuss von Chlor ist jedoch wegen der Bildung von Chlorjod zu vermeiden. Auch aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters, welche das Jod in Gestalt von jodsaurem Natrium enthalten, stellt man dasselbe dar. Zu diesem Behufe scheidet man das Jod zunächst mittelst Kupfervitriol und Eisenvitriol als Kupferjodür: Cu^2J^2, ab (s. S. 248), und zerlegt letzteres alsdann durch Glühen mit Braunstein, oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure.

Ein anderes Verfahren, welches sich namentlich auch zur Darstellung von Jod aus Jodrückständen eignet, besteht darin, dass die Jodlauge mit überschüssiger Eisenchloridlösung destillirt wird, wodurch alles Jod, nicht aber das Brom, abgeschieden wird, und sich in der Vorlage verdichtet:

$$2\,NaJ + Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + 2\,NaCl + 2\,J$$

Jodnatrium	Eisenchlorid	Eisenchlorür	Chlornatrium	Jod

Enthalten die in vorstehender Weise auf Jod zu verarbeitenden Jodrückstände neben Jodmetall jodsaures Salz, so ist die Masse behufs Ueberführung des letzteren in Jodmetall zuvor zu glühen, oder mit einer Lösung von schwefeliger Säure zu digeriren.

Auch durch Erwärmen der jodhaltigen Laugen mit Schwefelsäure und Salpetersäure oder mit starker Salpetersäure allein, sowie mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure lässt sich das Jod abscheiden.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Rohjod wird, nachdem es möglichst von Wasser befreit worden ist, durch nochmalige Sublimation aus Steinzeug gereinigt.

Chemisch rein erhält man das Jod, wenn man dasselbe in einer grösseren Porcellanschale, die mit einer Glasplatte oder mit einer, kaltes Wasser enthaltenden Porcellanschale bedeckt ist, durch langsames Erhitzen einer nochmaligen Sublimation unterwirft, und die so erhaltenen, wohl ausgebildeten Krystalle alsdann einige Zeit über geglühtem Aetzbaryt aufbewahrt, um die letzten Spuren von Wasser und Jodwasserstoff hinwegzunehmen.

Eigenschaften. Das Jod ist ein fester, schwarzgrauer, metallglänzender Körper, welcher in rhombischen Krystallen, meistens in der Form von Tafeln und Blättern krystallisirt. Sein specif. Gewicht beträgt 4,948 (Wasser = 1), 127 (H = 1), 8,765 (Luft = 1). Es schmilzt bei 114°, siedet über 200° und bildet einen intensiv violetten, bei höherer Temperatur blauen Dampf. Im luftleeren Raume verdampft das Jod, ohne zuvor zu schmelzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Jod unter Verbreitung eines eigenthümlichen, unangenehmen Geruches. Erhitzt man das Jod über 700° C., so nimmt sein specifisches Gewicht ab, bis es bei 1500° C. nur noch die Hälfte der normalen Dichte zeigt. Diese Erscheinung findet in einem vollständigen Zerfall der Jodmolecüle zu freien Jodatomen eine Erklärung. In Wasser löst es sich nur wenig zu einer bräunlich-gelben, lichtbeständigen Flüssigkeit: Jodwasser, *Aqua Jodi* s. *Aqua jodata* (bei 10° bis 12° lösen 5524 Thle. Wasser 1 Thl. Jod); reichlicher wird es von Wasser, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff enthält, aufgenommen. In starkem Alkohol löst sich das Jod im Verhältniss von 1 : 10 zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche als Jodtinctur im arzneilichen Gebrauche ist. In reichlicher Menge wird es ferner aufgenommen von Aether und ätherischen Oelen, und zwar mit brauner Farbe, sowie von Petroleum, Petroleumäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, von letzteren vier Lösungsmitteln mit charakteristischer violetter Farbe. Schüttelt man daher eine wässerige freies Jod enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so wird derselben das Jod entzogen, und diese Lösungsmittel nehmen eine mehr oder minder tief violette Färbung an. Mit reinem Benzol, Toluol und Eisessig giebt das Jod himbeerroth gefärbte Lösungen. Glycerin löst es im Verhältnisse von 1 : 160 mit brauner Farbe. Besonders charakteristisch ist ferner das Verhalten des Jods gegen Stärkemehl, welches schon durch Spuren freien Jods eine intensive blaue Farbe (Jodstärke) annimmt. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Jod grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor und Brom; es besitzt jedoch eine

schwächere Affinität, und wird daher aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen durch Chlor und Brom ausgetrieben. Umgekehrt gestaltet sich jedoch das Verhältniss bei den Sauerstoffverbindungen, indem hier Chlor und Brom durch Jod abgeschieden werden. Die Affinität des Jods zum Wasserstoff ist eine verhältnissmässig schwache; es bleicht daher Pflanzenfarben bei Gegenwart von Wasser nur langsam und vermag nur stark reducirend wirkende Körper zu oxydiren, z. B.:

$$SO^2 + 2H^2O + J^2 = H^2SO^4 + 2HJ.$$

Trotz dieser geringen Affinität zerstört es viele organische Körper (z. B. Korksubstanz) und greift in Dampfform die Schleimhäute heftig an.

Die Verbindungen des Jods mit den Metallen werden je nach der Menge des darin gebundenen Jods als Jodüre oder Jodide bezeichnet. Ihre Darstellung geschieht in einer den Chlorverbindungen entsprechenden Weise. Bezüglich der Farbe und der Löslichkeit unterscheiden sich verschiedene Jodmetalle sehr wesentlich von den entsprechenden Chlor- und Brommetallen, z. B. Jodquecksilber, Jodsilber, Jodpalladium.

Erkennung. Freies Jod ist mit Leichtigkeit an der violetten Farbe seines Dampfes der Blaufärbung des Stärkekleisters, oder des damit bestrichenen Papiers, sowie an der Violett-Rothfärbung zu erkennen, welche Schwefelkohlenstoff oder Chloroform annehmen, wenn sie mit Flüssigkeiten, die freies Jod enthalten, geschüttelt werden.

Zur Erkennung des Jods im gebundenen Zustande, der Jodwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden löslichen Jodmetallen, dient zunächst das Verhalten der Jodverbindungen gegen Silbernitrat, welches in salpetersaurer Lösung gelbes, in Salpetersäure und Ammoniak unlösliches, in Cyankalium- und Natriumthiosulfolösung lösliches, käsiges Jodsilber: AgJ, fällt. Mercuronitrat fällt grünlich-gelbes Quecksilberjodür: Hg^2J^2 — unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in überschüssiger Jodkaliumlösung; Quecksilberoxydsalze fällen dagegen rothes Quecksilberjodid: HgJ^2 — unlöslich in Salpetersäure, löslich in Jodkaliumlösung. Palladiumchlorür und Palladonitrat scheiden braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches, in Ammoniak lösliches Palladiumjodür: PdJ^2, ab. Eine mit wässeriger schwefliger Säure versetzte Lösung von Kupfersulfat, oder ein Gemisch aus Ferrosulfat- und Kupfersulfatlösung fällen bräunlich-weisses Kupferjodür, Cu^2J^2, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist:

$CuSO^4$	+	$2KJ$	+	SO^2	+	$2H^2O$	=	Cu^2J^2	+	$2KHSO^4$	+	H^2SO^4
Kupfersulfat		Jodkalium		Schwefligsäureanhydrid		Wasser		Kupferjodür		Saures Kaliumsulfat		Schwefelsäure

$2CuSO^4$	+	$2FeSO^4$	+	$2KJ$	=	Cu^2J^2	+	K^2SO^4	+	$Fe^2(SO^4)^3$
Kupfersulfat		Ferrosulfat		Jodkalium		Kupferjodür		Kaliumsulfat		Ferrisulfat

Ein weiterer Nachweis von Jodmetallen basirt auf der leichten Abscheidung von freiem Jod und Erkennung desselben durch die oben angegebenen Reactionen. Eine derartige Abscheidung bewirken Chlor, Brom (gasförmig und in Wasser gelöst), Eisenchlorid, concentrirte Salpetersäure (namentlich wenn sie salpeterige Säure oder Untersalpetersäure enthält; rauchende Salpetersäure), Braunstein und Schwefelsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, auch concentrirte Schwefelsäure allein. Fügt man daher zu einer neutralen oder schwach sauren Flüssigkeit, welche gelöstes Jodmetall enthält, mit einem Glasstabe einen Tropfen rauchende Salpetersäure oder etwas verdünnte Schwefelsäure, sowie einen Tropfen verdünnter Kaliumnitritlösung, und alsdann einige Tropfen verdünnten Stärkekleister, so tritt sofort eine mehr oder minder intensive Blaufärbung ein. Fügt man an Stelle des Stärkekleisters etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu und schüttelt die Mischung damit, so setzen sich diese Lösungsmittel mehr oder minder rothviolett gefärbt zu Boden. Will man sich zur Abscheidung von Jod des Chlors oder des Chlorwassers bedienen, so hat man einen Ueberschuss davon sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls durch die Bildung von Chlorjod jene charakteristischen Reactionen des Jods vernichtet werden.

Die in Wasser und Säuren unlöslichen Jodide lassen sich leicht durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliches Natriumjodid überführen, dessen Lösung dann nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure leicht in vorstehender Weise erkannt wird. Häufig genügt es zur Erkennung des Jods schon, die unlöslichen Jodide mit Eisenchloridlösung zu erwärmen, oder sie mit Braunstein oder Kaliumdichromat innig zu mischen, und dem Gemische in einem verschliessbaren Gefässe concentrirte Schwefelsäure zuzusetzen. Klemmt man alsdann ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier zwischen Hals und Stöpsel ein und überlässt das Ganze einige Stunden der Ruhe, so macht sich selbst bei sehr geringem Jodgehalte eine Blaufärbung des Papiers bemerkbar. Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen von Jod, wie z. B. in den Soolen, Mutterlaugen, oder im Harn, so wird man ein grösseres Quantum dieser Flüssigkeiten zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Alkohol digeriren und dann den Rückstand der verdampften alkoholischen Lösung zur Prüfung verwenden (Stärkereaction). Bei Harn empfiehlt es sich bisweilen, den Rückstand des verdampften alkoholischen Auszuges mit etwas Kalihydrat oder Kaliumcarbonat zu versetzen und letzteres Gemisch zur Zerstörung der organischen Substanz schwach zu glühen.

Ueber die quantitative Bestimmung des freien Jods s. S. 253.

Die quantitative Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen kann in ähnlicher Weise wie die des Chlors und Broms mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung als Jodsilber: AgJ, geschehen. Bei der Fällung ist jedoch erst Silbernitrat und dann Salpetersäure zuzufügen, weil anderenfalls leicht freies Jod abgeschieden werden kann. Bei dem Schmelzen des zuvor mit Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure oder etwas Jodwasser befeuchteten Jodsilbers, ebenso wie bei dem Verbrennen des Filters ist die Temperatur nicht zu hoch zu steigern, da bei sehr starker Hitze sich etwas Jodsilber verflüchtigt. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(235)}{AgJ} : \underset{(127)}{J} = \text{gefundene Menge } AgJ : x$$

Die quantitative Bestimmung des Jods in den unlöslichen Jodmetallen geschieht im Allgemeinen in ähnlicher Weise wie die des Chlors in den unlöslichen Chlorverbindungen (s. S. 210). Nur die Jodverbindungen des Quecksilbers sind ihrer schwierigen Zersetzbarkeit wegen auf eine etwas andere Weise zu behandeln. Die Reduction derselben geschieht am besten durch metallisches Zink, indem man die Jodquecksilberverbindungen mit Wasser übergiesst und etwas Zink und verdünnte Schwefelsäure zufügt. Nach einiger Zeit ist die Reduction in der Kälte beendet, so dass das gebildete Jodzink abfiltrirt und mit Silbernitrat bestimmt werden kann.

Quantitative Bestimmung von Jod neben Chlor. Ist Chlor neben Jod zu bestimmen, so wird man in einer Probe Chlor und Jod als $AgCl + AgJ$ durch Fällen mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure abscheiden, dasselbe bei Abschluss des Lichtes auf einem gewogenen Filter sammeln und nach dem Trocknen bei 100° wägen (s. S. 238). Ein genau gewogener Theil dieses $AgCl + AgJ$ Niederschlages wird sodann durch Erhitzen in einem trocknen Chlorstrome, entsprechend der Bestimmung von Chlor neben Brom (s. S. 239), in Chlorsilber übergeführt und aus dem Gewichtsverluste die Menge des Jodsilbers berechnet. Angenommen, man habe 1 g $AgJ + AgCl$ erhalten, davon angewendet 0,8 g und diese Menge habe durch die Behandlung mit Chlor 0,1 g an Gewicht verloren, so ist anzusetzen:

$$AgJ - AgCl : AgJ = 0{,}1 : x, \quad \text{oder}$$
$$235 - 143{,}5 \quad 235$$
$$91{,}5 : 235 = 0{,}1 : x; \qquad x = 0{,}2568.$$

Die angewendeten 0,8 g $AgJ + AgCl$ enthalten somit 0,2568 AgJ, die Gesammtmenge von 1 g also 0,321 AgJ:

$$0{,}8 : 0{,}2568 = 1 : x; \qquad x = 0{,}321$$

1 g des gefundenen $AgJ + AgCl$ enthält also 0,321 AgJ und 0,679 AgCl.

Ist der Jodgehalt einer Verbindung nur gering gegen den Gehalt an Chlor, so bestimmt man besser aus einer Probe derselben die Summe von Chlor und Jod als $AgCl + AgJ$ und aus einer zweiten Probe das Jod allein durch Fällung mit Palladiumchlorür oder besser mit Palladonitrat. Die neutrale oder schwach saure Lösung wird zu diesem Behufe mit einer genügenden Menge Palladiumlösung versetzt, und die Mischung 24 Stunden der Ruhe überlassen. Der schwarze Niederschlag von Palladiumjodür wird alsdann, nachdem er sich vollkommen klar abgesetzt, was bei Palladonitratlösung schnell, bei Palladiumchlorür langsam geschieht, auf einem gewogenen Filter (s. S. 238) gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Genauer sind die Resultate noch, wenn man das Palladiumjodür durch Glühen in einem trocknen Wasserstoffstrome (Fig. 96)[1]) in metallisches Palladium überführt. Selbstverständlich fällt dann das gewogene Filter weg. Angenommen, aus 2 g Substanz sei an $AgJ + AgCl$ 1 g, aus 1,5 g derselben Substanz an Palladiumjodür: PdJ^2, 0,2 g; an Palladium: Pd, 0,059 g erhalten, so ist zunächst das PdJ^2, resp. Pd auf AgJ zu berechnen:

---

[1]) Das in *b* aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas wird durch concentrirte Schwefelsäure, welche sich in *c*, und Chlorcalcium, welches sich in *d* befindet, getrocknet und hierauf in dem Tiegel *a*, in dem sich das Palladiumjodür und die Filterasche befindet, geleitet.

$$\underset{360,2}{PdJ^2} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0,2 : x; \qquad x = 0,261$$

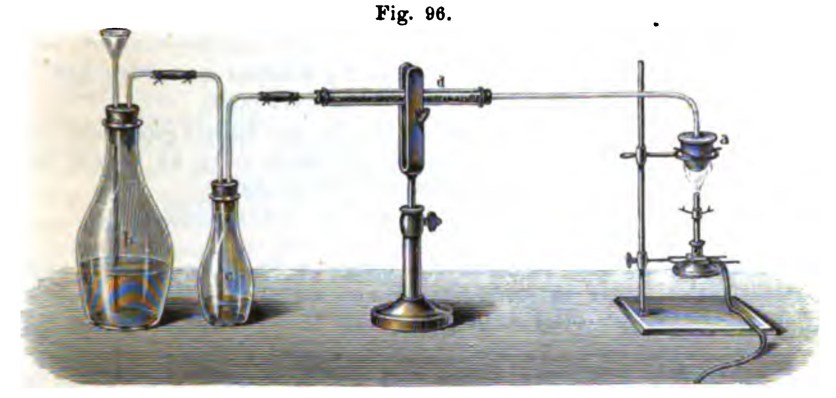
$$\underset{106,2}{Pd} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0,059 : x; \qquad x = 0,261$$

Die unter Anwendung von 1,5 g Substanz gefundene Menge PdJ^2, resp. Pd entspricht somit 0,261 g AgJ, es müssen also in jenen 2 g Substanz, welche zur Bestimmung von AgJ + AgCl verwendet waren, enthalten sein 0,348 AgJ und mithin 1 — 0,348 = 0,652 AgCl

$$1,5 : 0,261 = 2 : x; \qquad x = 0,348.$$

Quantitative Bestimmung von Brom neben Jod. Soll Brom neben Jod bestimmt werden, so sind beide zunächst aus einer Probe durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Niederschlages auf einem gewogenen

Fig. 96.



Filter (s. S. 238) als AgJ + AgBr zu bestimmen. Aus einer zweiten Probe wird dann das Jod durch Palladiumchlorür gefällt und als PdJ^2 oder Pd gewogen. Die Berechnung geschieht in analoger Weise wie oben erörtert ist.

Quantitative Bestimmung von Chlor neben Brom und Jod. Zu diesem Behufe sind zwei gleiche Volumen der zu untersuchenden Lösung oder auch zwei verschiedene Mengen der betreffenden Substanz in folgender Weise zu behandeln:

1) Aus einer Probe wird das Chlor, Brom und Jod zusammen durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung auf einem gewogenen Filter (s. S. 283) als AgCl + AgBr + AgJ bestimmt.

2) Aus einer zweiten Probe wird durch Palladonitrat das Jod gefällt und als PdJ^2 oder Pd zur Wägung gebracht. Im Filtrate von dem Palladiumjodür entfernt man das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoff und verjagt den Schwefelwasserstoff durch Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid, sowie durch schliesslichen Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung. In der nun zu filtrirenden Flüssigkeit ist dann das Chlor und Brom durch Silbernitrat als AgCl + AgBr zu bestimmen, letzteres, nachdem es auf einem gewogenen Filter zur Wägung gebracht ist, durch Erhitzen im Chlorstrome (s. S. 239) in Chlorsilber zu verwandeln, und hierauf aus dem Gewichtsverluste das AgBr und weiter auch das AgCl zu berechnen.

Diese Fällung des Jods mit Palladonitratlösung ist nur anwendbar bei grossen Mengen von Chlor neben kleinen Mengen von Brom und Jod — wohl in praxi der gewöhnliche Fall —. Sollte der umgekehrte Fall eintreten, also

viel Brom und Jod neben wenig Chlor vorhanden sein, so ist die Fällung des Jods mit einem möglichst geringen Ueberschusse von Palladiumchlorür zu bewirken, das Filtrat dann, nach Entfernung des Palladiums, durch Schwefelwasserstoff, mit Silbernitratlösung zu fällen und in dem erhaltenen Niederschlage nur das Bromsilber durch Erhitzen desselben im Chlorstrome aus der hierdurch bewirkten Gewichtsdifferenz zu berechnen. Kennt man daher AgCl + AgBr + AgJ, ferner das Jod als PdJ^2 oder Pd, was sich leicht, wie oben erörtert, auf AgJ berechnen lässt, ferner den Gehalt an AgBr, so ergiebt sich AgCl aus der Differenz.

Angenommen, 1,0 g Substanz habe 0,7073 g AgCl + AgBr + AgJ ergeben, ferner haben 1,5 g derselben Substanz 0,2 g PdJ^2 oder 0,059 g Pd, das Filtrat davon 0,8 g AgCl + AgBr geliefert und 0,7 g des letzteren haben im Chlorstrome 0,05 g an Gewicht verloren, so ist die Berechnung folgende:

$$\underset{360,2}{PdJ^2} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0,2 : x; \qquad x = 0,261.$$

1,5 g Substanz geben somit 0,261 g AgJ, 1 g Substanz also 0,174 g AgJ:

$$1,5 : 0,261 = 1 : x; \qquad x = 0,174\ (AgJ).$$

Ferner sind, wie bereits erwähnt, von dem in dem Filtrate gefundenen 0,8 g AgBr + AgCl 0,7 g mit Chlor behandelt und haben 0,05 g an Gewicht verloren, es ergiebt sich daher die entsprechende Menge AgBr:

$$\underset{(44,5)}{188 - 143,5} : 188 = 0,05 : x; \qquad x = 0,211\ (AgBr).$$

0,7 g AgBr + AgCl enthalten also 0,211 g AgBr; 0,8 g AgBr + AgCl, entsprechend 1,5 g der zu prüfenden Substanz, enthalten daher 0,2411 AgBr und 0,8 — 0,2411 = 0,5589 AgCl:

$$0,7 : 0,211 = 0,8 : x; \qquad x = 0,2411\ (AgBr).$$

Die so ermittelten Mengen von AgCl und AgBr sind nun noch auf die Menge Substanz umzurechnen, welche zur Bestimmung von AgCl + AgBr + AgJ verwendet war, in diesem Beispiel also auf 1,0 g:

a) $1,5 : 0,2411 = 1 : x; \qquad x = 0,1607\ (AgBr);$

b) $1,5 : 0,5589 = 1 : x; \qquad x = 0,3726\ (AgCl).$

1 g der zu untersuchenden Substanz hat also ergeben 0,174 g AgJ, 0,1607 g AgBr, 0,3726 g AgCl = 0,7073 g AgJ + AgBr + AgCl. Die gleiche Menge AgJ + AgBr + AgCl wurde in diesem Falle, wo das Jod mit Palladonitrat gefällt war, nur zur Controle durch Fällung mit Silbernitrat ermittelt.

Sollten die Mengen an Brom und Jod zu verschwindend klein gegen die des Chlors sein, wie z. B. in Mineralwässern etc., so ist ein grösseres, abgemessenes Quantum der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Trockne zu dampfen, der Rückstand mit Alkohol zu digeriren, und dieser an Brom und Jod angereicherte Auszug dann nach dem Verjagen des Alkohols in vorstehender Weise zu behandeln.

Anwendung. Das Jod findet sowohl als solches, als auch in Gestalt seiner Metallverbindungen vielfache arzneiliche Anwendung. Sehr grosse Mengen von Jod dienen in der Farbenindustrie zur Herstellung von Alkyljodiden, mit deren Hülfe sich die mannigfaltigsten Theerfarbstoffe gewinnen lassen. Auch in der wissenschaftlichen Chemie und in der Photographie finden Jod und Jodmetalle Verwendung.

Prüfung des Jods. Das käufliche Jod soll nur in Gestalt des resublimirten Präparats, also nur in lockeren, nicht zusammenbackenden (Wasser-

gehalt) Tafeln arzneiliche Verwendung finden. Ausser durch das Aeussere, charakterisirt sich die gute Beschaffenheit desselben durch folgendes Verhalten:

Flüchtigkeit. Einige Blättchen auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt, hinterlassen keinen Rückstand.

Löslichkeit. In einer wässerigen Lösung der $2\frac{1}{2}$-fachen Menge Natriumthiosulfat muss es sich vollkommen klar und farblos lösen (Graphit etc.):

$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	+	$2J$	=	$2NaJ$	+	$Na^2S^4O^6$	+	$10H^2O$
Natriumthiosulfat (496)		Jod (254)		Jodnatrium		Natriumtetrathionat		Wasser

Auch mit Schwefelkohlenstoff liefere es eine klare, keine Wassertröpfchen absondernde Lösung.

Chlor. In überschüssigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Silbernitrat bis zur vollständigen Fällung versetzt, gebe ein Filtrat, welches auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure nur eine schwache Trübung von Chlorsilber erleidet.

Jodcyan. Das nicht resublimirte englische Jod, welches in pulverigen Massen im Handel vorkommt, enthält nicht selten neben anderen Verunreinigungen Jodcyan: JCN. Um dieses nachzuweisen, schüttelt man 1 g des fraglichen Jods mit destillirtem Wasser, filtrirt, entfärbt das Filtrat mit schwefliger Säure, fügt sodann etwas Eisenvitriol-, etwas Eisenchloridlösung, und hierauf Kali- oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu, und versetzt schliesslich die Mischung, nachdem man dieselbe gelinde erwärmt hat, mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Ist Jodcyan vorhanden, so zeigt sich eine mehr oder minder starke blaugrüne Färbung, welche sich allmälig als blauer Niederschlag (Berlinerblau) absetzt:

CNJ	+	$2H^2O$	+	SO^2	=	CNH	+	HJ	+	H^2SO^4
Jodcyan		Wasser		Schwefligsäureanhydrid		Cyanwasserstoff		Jodwasserstoff		Schwefelsäure

CNH	+	KOH	=	KCN	+	H^2O
Cyanwasserstoff		Kaliumhydroxyd		Cyankalium		Wasser

$6CNK$	+	$FeSO^4$	=	$K^4Fe(CN)^6$	+	K^2SO^4
Cyankalium		Ferrosulfat		Ferrocyankalium		Kaliumsulfat

$3K^4Fe(CN)^6$	+	$2Fe^2Cl^6$	=	$Fe^4[Fe(CN)^6]^3$	+	$12KCl$
Ferrocyankalium		Eisenchlorid		Berlinerblau		Chlorkalium

Der schliessliche Zusatz von Salzsäure geschieht nur, um das Eisenoxyduloxyd, welches aus den überschüssig zugesetzten Eisensalzen gefällt ist, aufzulösen und so das Berlinerblau sichtbar zu machen.

Das Jod ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Soll der Gehalt an reinem Jod in dem käuflichen Präparate ermittelt werden — vielleicht der sicherste Anhalt für die Reinheit desselben —, so bedient man sich behufs maassanalytischer Bestimmung einer Zehntel-Normallösung von Natriumthiosulfat: 24,8 g $[Na^2S^2O^3 + 5H^2O]$ zu 1000 ccm, wovon, wie Seite 214 erörtert, jedes Cubikcentimeter = 0,0127 g Jod entspricht.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, dass man circa 0,5 g Jod genau abwägt, dasselbe in einer Kochflasche in 1 bis 2 g Jodkalium und der entsprechenden Wassermenge löst und aus einer Bürette so lange Natriumthiosulfatlösung zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach

gelblich gefärbt erscheint. Alsdann giebt man etwas Stärkekleister zu und titrirt vorsichtig bis zur Entfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter × 0,0127 ergiebt das in der angewandten Menge des käuflichen Präparats vorhanden gewesene Jod.

Angenommen, es sei angewandt 0,5 g käuflichen Jods, zur Titration verbraucht 39 ccm Natriumthiosulfatlösung, so ergiebt sich der Gehalt an Jod in den angewendeten 0,5 g als: 39 × 0,0127 = 0,4953 oder als 99,06 Proc.:

$$0,5 : 0,4953 = 100 : x; \quad x = 99,06.$$

Nach der *Pharm. germ.*, *Ed. II*, sollen 0,2 g Jod unter obigen Bedingungen 15,5 bis 15,7 ccm Natriumthiosulfatlösung zur Titration erfordern, entsprechend einem Gehalte von 98,43 bis 99,69 Proc.:

$$15,5 \times 0,0127 = 0,19685\,g\ J; \quad 15,7 \times 0,0127 = 0,19939\,g\ J.$$
$$0,2 : 0,19685 = 100 : x; \quad x = 98,43$$
$$0,2 : 0,19939 = 100 : x; \quad x = 99,69.$$

Tinctura Jodi, Jodtinctur, bereitet durch Lösen von 1 Thl. zerriebenen Jods in 10 Thln. kalten Alkohols von 90 bis 91 Proc., bildet eine rothbraune Flüssigkeit von 0,895 bis 0,898 specif. Gewicht. Bei sehr langer Aufbewahrung bilden sich in Folge einer Einwirkung des Jods auf den Alkohol geringe Mengen von Jodwasserstoff, Aethyljodid, Aldehyd etc.

Prüfung. Die Jodtinctur ist auf ihre vollständige Flüchtigkeit, auf das specifische Gewicht und auf den Gehalt an Jod zu prüfen. Nach der *Pharm. germ.*, *Ed. II*, sollen 2,0 Jodtinctur nach dem Zusatze von 0,5 Jodkalium und 25 ccm Wasser 13,8 bis 14,3 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung (24,8 g [$Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$] zu 1000 ccm) zur Bindung des Jods verbrauchen (vergl. Jodprüfung); es würde dies einem Gehalte von 8,76 bis 9,08 Proc. Jod entsprechen:

$$13,8 \times 0,0127 = 0,17526\,g\ J; \quad 14,3 \times 0,0127 = 0,18161\,g\ J.$$
$$2,0 : 0,17526 = 100 : x; \quad x = 8,76$$
$$2,0 : 0,18161 = 100 : x; \quad x = 9,08.$$

Zehntel-Normaljodlösung.

Liquor Jodi volumetricus.

Als Zehntel-Normaljodlösung bezeichnete man eine Lösung von 12,7 g trocknen, reinen Jods und 20 g Jodkalium zu 1000 ccm. Ueber die Bereitung einer derartigen Lösung, bezüglich über die Einstellung derselben siehe Seite 142 und 215.

Tinctura Jodi decolorata. Mit diesem wenig gewählten Namen bezeichnete die *Pharm. germ.*, *Ed. I*, eine Flüssigkeit, welche im Wesentlichen aus einer schwach ammoniakalischen Lösung von Jodnatrium, Jodammonium und tetrathionsaurem Natrium in verdünntem Alkohol besteht. Sie soll folgendermaassen bereitet werden:

10 Thle. zerriebenen Jods werden in ein Gemisch aus 10 Thln. zerriebenem Natriumthiosulfat und 10 Thln. Wasser eingetragen und das Gemisch in einem Kolben so lange geschüttelt, bis Alles zu einer braunen Flüssigkeit gelöst ist. Hierbei wird die eine Hälfte des Jods in Jodnatrium verwandelt, wodurch die andere Hälfte in Lösung übergeführt wird:

$2J$	+	$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	$2NaJ$	+	$Na^2S^4O^6$	+	$10H^2O$
Jod (254)		Natriumthiosulfat (496)		Jod-natrium		Natrium-tetrathionat		Wasser

Hierauf wird die Mischung mit 16 Thln. alkoholischer Ammoniaklösung von 10 Proc. NH^3 versetzt, einige Minuten geschüttelt, schliesslich noch 75 Thle. Alkohol (90 Proc.) zugefügt und das Ganze nach drei Tagen filtrirt.

Durch den Ammoniakzusatz wird das von dem gebildeten NaJ gelöste Jod allmälig in Jodammonium und Ammoniumjodat verwandelt.

Der schliessliche Alkoholzusatz bewirkt die Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten Natriumtetrathionats. Der gelöst gebliebene kleine Theil letzteren Salzes erleidet bei der längeren Aufbewahrung unter Abscheidung von Schwefel eine theilweise Zersetzung.

Farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruche und von 0,940 bis 0,945 specif. Gewicht.

Chlorverbindungen des Jods. Das Chlor vereinigt sich direct mit dem Jod zu zwei Verbindungen: JCl, Jodmonochlorid, eine braune Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man trocknes Chlor über Jod leitet, bis es sich vollständig verflüssigt hat, und JCl^3, Jodtrichlorid, schön gelbe Krystalle, die sich bilden, wenn man einen Ueberschuss von Chlor über schwach erhitztes Jod leitet. Durch Wasser werden die beiden Verbindungen des Jods mit dem Chlor zersetzt, indem sich Chlorwasserstoff und Jodsäure bilden.

Bromverbindungen des Jods. Wird Jod und Brom in äquivalenter Menge zusammengebracht, so entsteht Jodmonobromid: JBr, als eine rothbraune, krystallinische, sublimirbare Masse. Bei Zusatz von mehr Brom entsteht eine braune Flüssigkeit, die wohl Jodtribomid: JBr^3, enthält.

Wasserstoffverbindungen des Jods.

Das Jod liefert mit dem Wasserstoff ebenso wie das Chlor und das Brom nur eine Wasserstoffverbindung, den Jodwasserstoff: HJ.

Jodwasserstoff: HJ.

Moleculargewicht: 128.

(In 100 Theilen, J : 99,22; H : 0,78.)

Bildung. Jod und Wasserstoff verbinden sich theilweise beim Ueberleiten über erhitzten Platinschwamm. Jodwasserstoff kann dagegen nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Jodmetall bereitet werden, da er durch die Schwefelsäure, ähnlich wie der Bromwasserstoff, eine Zersetzung erleidet:

KJ	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HJ
Jodkalium		Schwefelsäure		Saures Kaliumsulfat		Jodwasserstoff

H^2SO^4	+	$2HJ$	=	$2J$	+	$2H^2O$	+	SO^2
Schwefelsäure		Jodwasserstoff		Jod		Wasser		Schwefligsäureanhydrid

Darstellung. Man bereitet den Jodwasserstoff gewöhnlich durch Zersetzung von Jodphosphor mit Wasser. Zu diesem Behufe bringt man in einen mit Gasentbindungsrohr versehenen Kolben 1 Thl. amorphen Phosphors, schüt-

telt denselben mit 15 Thln. Wasser zu einer gleichmässigen Masse an und trägt unter Abkühlen allmälig 20 Thle. Jod ein. Sobald die Entwickelung nachlässt, wird dieselbe durch gelindes Erwärmen wieder angeregt. Der Vorgang entspricht der Bildung des Bromwasserstoffs (siehe S. 241). Nach H. Kolbe (Journ. f. prakt. Chem. 1877) werden in einer mit Kohlensäure erfüllten Retorte 10 Thle. Jod nach und nach mit 1 Thle. gewöhnlichen Phosphors in kleinen Stücken zusammengebracht, und alsdann der noch kurze Zeit erhitzte, flüssige Jodphosphor nach dem Erkalten allmälig mit 4 Theilen Wasser übergossen. Bei gelindem Erwärmen dieses Gemisches entweichen grosse Mengen von Jodwasserstoff. Die Darstellung des Jodwasserstoffs lässt sich, unter Anwendung letzterer Mengenverhältnisse, auch unter einer Schicht von *Paraffinum liquidum* (vergl. S. 242) gefahrlos ausführen.

Soll wässerige Jodwasserstoffsäure bereitet werden, so leitet man das nach obigen Angaben entwickelte Gas auf die Oberfläche einer entsprechenden Menge destillirten Wassers (s. S. 242), oder man leitet Schwefelwasserstoff in Wasser, in dem Jod fein suspendirt ist, welches man in dem Maasse von Neuem wieder zusetzt, als dasselbe in Jodwasserstoff verwandelt wird:

$$H^2S + 2J = 2HJ + S.$$

Die nach letzterer Methode erhaltene Säure wird schliesslich von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und alsdann destillirt, wobei je nach der Concentration erst Wasser oder Jodwasserstoff übergeht, bis eine bei 127⁰ siedende, 57,5 Proc. HJ enthaltende Säure vom specif. Gewichte 1,67 gebildet ist, welche schliesslich bei 127⁰ C. unzersetzt destillirt. Eine solche wässerige Lösung von Jodwasserstoff bezeichnet man als Jodwasserstoffsäure, *Acidum hydrojodicum*, *Acidum hydrojodatum*.

Eigenschaften. Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von 4,42 specif. Gewicht (Luft = 1), welches sich durch Druck oder Kälte zu einer farblosen, bei — 55⁰ erstarrenden Flüssigkeit verdichten lässt. Die wässerige Säure bräunt sich an der Luft, besonders im Lichte, in Folge einer durch Oxydation bewirkten Abscheidung von Jod:

$$2HJ + O = H^2O + 2J.$$

Die Jodwasserstoffsäure ist ein kräftiges Reductionsmittel, namentlich bei höherer Temperatur.

Gehalt der wässerigen Jodwasserstoffsäure an HJ, nach H. Topsoe.

Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HJ	Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HJ
12⁰	1,708	57,74	13⁰	1,347	36,07
13,7⁰	1,706	57,64	13⁰	1,309	33,07
12,5⁰	1,703	57,42	13,5⁰	1,274	30,20
13⁰	1,696	57,28	13,5⁰	1,2535	28,41
13,7⁰	1,674	56,15	13,8⁰	1,225	25,86
14⁰	1,630	53,93	13,8⁰	1,191	22,63
12,5⁰	1,603	52,43	13,5⁰	1,164	19,97
13⁰	1,5727	50,75	13,5⁰	1,126	15,73
13,5⁰	1,542	49,13	13,5⁰	1,102	13,09
13⁰	1,528	48,22	13⁰	1,095	12,21
13⁰	1,4865	45,71	13,5⁰	1,077	10,15
13⁰	1,451	43,39	13,5⁰	1,0524	7,019
13⁰	1,413	40,45	13,5⁰	1,017	2,286
13⁰	1,382	38,68			

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Jods.

Von Sauerstoffverbindungen des Jods sind zwei bekannt:

JO^2 oder J^2O^4: Joddioxyd,

J^2O^5: Jodsäureanhydrid oder Jodpentoxyd,

von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen:

HJO^3: Jodsäure,

HJO^4: Ueberjodsäure.

Eine unterjodige Säure: HJO, ist bis jetzt weder im freien Zustande, noch in ihren Salzen mit Sicherheit bekannt, obschon beide in ähnlicher Weise zu entstehen scheinen wie die entsprechenden Verbindungen des Chlors und Broms. Trägt man z. B. Jod in kalte verdünnte Kalilauge ein, so zeigt die entfärbte Lösung für kurze Zeit bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe. Diese Eigenschaft verliert sich jedoch rasch, da sehr bald die Lösung nur noch Jodkalium und Kaliumjodat enthält. Dieser Vorgang entspricht vielleicht folgenden Gleichungen:

a. $2KOH + 2J = KJ + KJO + H^2O$.

b. $3KJO = 2KJ + KJO^3$.

Joddioxyd: JO^2 oder J^2O^4, entsteht als gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver beim Zusammenreiben von Jod mit der zehnfachen Menge kalter rauchender Salpetersäure.

Jodsäureanhydrid, Jodpentoxyd: J^2O^5. Weisses, krystallinisches Pulver, erhalten durch Erhitzen der Jodsäure auf 170°. Leicht löslich in Wasser, unter Bildung von Jodsäure. Bei 300° zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

Jodsäure: HJO^3. Man erhält die freie Jodsäure am besten durch gelindes Erwärmen von 1 Thle. fein geriebenen Jods mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure (1,5 specifisches Gewicht) in einer Retorte, bis sich alles Jod gelöst hat und keine rothen Dämpfe mehr auftreten:

$$\underset{\text{Jod}}{6J} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} = \underset{\text{Jodsäure}}{6HJO^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{10NO} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Das sublimirende Jod ist von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückzugeben. Die Lösung ist alsdann einzudampfen und der Rückstand zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure auf 200° zu erhitzen. Das so erhaltene Anhydrid: J^2O^5, wird darauf in Wasser gelöst und die jodsäurehaltige Lösung schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

Farblose, rhombische, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Jodsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze als Jodate bezeichnet werden.

Die freie Jodsäure, oder die mit Salzsäure angesäuerte Lösung ihrer Salze wird durch Reductionsmittel, wie Eisenvitriol, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unter Abscheidung von Jod zersetzt. Fügt man daher zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Stärkekleister und dann etwas Eisenvitriollösung, oder tropfenweise schweflige Säure, so tritt Blaufärbung ein. Lösungen von jodsaurem Salz und Jodmetall (z. B. jodsäurehaltiges Jodkalium) werden durch jede Säure unter Abscheidung von Jod zerlegt.

Ueberjodsäure: HJO^4. Es ist nur das in monoklinen Prismen krystallisirende Hydrat: $HJO^4 + 2H^2O$ oder H^5JO^6, bekannt, welches durch Einwirkung von Jod auf wässerige Ueberchlorsäure erhalten werden kann. Die

Krystalle dieser sogenannten Orthoüberjodsäure verändern sich bei 100° C. nicht; sie schmelzen bei 133° C. und zerfallen bei höherer Temperatur in Wasser, Sauerstoff und Jodsäureanhydrid. Die Orthoüberjodsäure ist eine fünfbasische Säure, da sie mit Silber das Salz Ag^5JO^6 liefert; letzteres entsteht als schwarzer Niederschlag, wenn man das Salz $Na^2H^3JO^6$ mit Silbernitrat fällt. Beim Lösen dieses Silbersalzes in Salpetersäure und Verdunsten der Lösung verbleiben orangegelbe Quadratoctaëder des Silbersalzes der einbasischen Metaüberjodsäure: $AgJO^4$. In der Orthoüberjodsäure fungirt das Jod als siebenwerthiges Element.

Schwefelverbindungen des Jods.

Obschon sich der Schwefel direct mit Jod beim Erhitzen verbindet, gelingt es doch nicht, aus der dabei entstehenden schwarzen, krystallinischen Masse eine bestimmte Verbindung abzuscheiden. Auf Umwegen hat man Schwefelmonojodid: S^2J^2, und ein Schwefelhexajodid: SJ^6, erhalten.

Sulfur jodatum. Der Jodschwefel der *Pharm. germ.*, *Ed. I.* ist in folgender Weise zu bereiten: 1 Thl. gereinigten Schwefels werde mit 4 Thln. Jod innig gemischt und das Gemenge in einem Glaskolben durch gelindes Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Sobald das Gemisch zu einer gleichmässigen Masse zusammengeschmolzen ist, lasse man erkalten und zerreibe die resultirende schwarzgraue, krystallinische Masse zu Pulver. Die Mengenverhältnisse von Jod und Schwefel sind so gewählt, dass eine Verbindung S^2J^2 entstehen könnte:

$$\underset{(64)}{S^2} + \underset{(254)}{J^2} = S^2J^2.$$

Ob die Masse jedoch wirklich Schwefelmonojodid: S^2J^2, enthät, ist zweifelhaft.

Schon beim Aufbewahren erleidet das Präparat eine theilweise Zersetzung; Alkohol oder Natriumthiosulfatlösung bewirken eine sofortige Zerlegung in die beiden Bestandtheile.

Die Prüfung des *Sulfur jodatum* beschränkt sich auf die Ermittelung der vollkommenen Flüchtigkeit, welche durch Erhitzen einer Probe in einem Porcellanschälchen leicht zu constatiren ist.

Schwefelmonojodid: S^2J^2, entsteht beim Erhitzen von Jodäthyl: C^2H^5J, mit Einfach-Chlorschwefel: S^2Cl^2. Jodglänzende Krystalltafeln.

Schwefelhexajodid: SJ^6, wird in grauschwarzen, tafelförmigen Krystallen erhalten beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

Fluor, F.

Atomgewicht 19, einwerthig.

Das Fluor ist mit Sicherheit bis jetzt im freien Zustande nicht bekannt; alle zur Darstellung desselben benutzten Gefässe wurden davon stark angegriffen [1]).

[1]) Nach O. Loew kommt freies Fluor als ein chlorähnlich riechendes und wirkendes Gas im Flussspath von Wölsendorf (Bayern) vor. Nach Kämmerer soll Fluor als ein farbloses Gas gebildet werden, wenn trockenes Fluorsilber mit Jod 24 Stunden lang in einem luftleeren, zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird. Nach Moissan wird Fluor durch Elektrolyse von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und von Fluorwasserstoff-Fluorkalium als farbloses, äusserst reactionsfähiges Gas erhalten.

Vorkommen. Das Fluor findet sich im gebundenen Zustande besonders als Fluorcalcium: CaF^2 (Flussspath), sehr verbreitet in der Natur. In letzterer Gestalt kommt es in kleiner Menge auch in vielen Pflanzenaschen, in den Knochen, in dem Schmelz der Zähne, im Blute, in der Milch, in einigen Mineralwässern etc. vor. Ausserdem findet sich das Fluor in grösserer Menge als Kryolith: $6NaF + Al^2F^6$, sowie in kleineren Quantitäten in verschiedenen Mineralien.

Fluorwasserstoff: HF.

Moleculargewicht: 20.

In 100 Theilen, F : 95,0, H : 5,0.

Geschichtliches. Zum Aetzen von Glas wurde der Fluorwasserstoff bereits im 17. Jahrhundert verwendet. Scheele wies jedoch erst 1771 nach, dass diese Eigenschaft einer Säure zu verdanken sei, deren Zusammensetzung später Gay-Lussac und Thénard feststellten.

Darstellung. Fluorwasserstoff wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Erhitzen von Fluorwasserstoff-Fluorkalium: $HF + KF$, in einer Platinretorte und starkes Abkühlen der entweichenden Dämpfe in einem Platingefässe, welches durch ein Platinrohr mit der Retorte verbunden ist.

Eine wasserhaltige Säure lässt sich leicht in Gefässen von Blei oder besser von Platin durch gelindes Erwärmen von Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure und Leiten der Dämpfe auf die Oberfläche von wenig Wasser, welches sich in einer Platinvorlage befindet, darstellen:

CaF^2	+	H^2SO^4	=	$CaSO^4$	+	$2HF$
Fluorcalcium		Schwefelsäure		Calciumsulfat		Fluorwasserstoff

Eigenschaften. Der Fluorwasserstoff ist ein höchst gefährlicher, auf der Haut schmerzhafte Wunden erzeugender Körper. Er bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 0,9879 specifischem Gewicht bei 13°. Er siedet bei 19,4°, bei — 34,5° C. erstarrt er noch nicht. Die wässerige Lösung des Fluorwasserstoffs wird als Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure bezeichnet. Die concentrirteste derartige Säure hat ein specifisches Gewicht von 1,061. Wird dieselbe erwärmt, so verliert sie Fluorwasserstoff, und es destillirt schliesslich bei 120° eine Säure von 36 bis 38 Proc. HF ($HF + 2H^2O$) und dem specifischen Gewichte 1,15 über.

Die Fluorwasserstoffsäure verdankt ihre Anwendung dem Verhalten gegen Kieselsäure und kieselsaure Salze (Silicate), welche sie mit Leichtigkeit unter Bildung von Fluorsilicium auflöst:

SiO^2	+	$4HF$	=	$2H^2O$	+	SiF^4
Kieselsäureanhydrid		Fluorwasserstoff		Wasser		Fluorsilicium

Ist Wasser in hinreichender Menge vorhanden, so erleidet das zunächst gebildete Fluorsilicium eine weitere Zersetzung in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff:

$3SiF^4$	+	$3H^2O$	=	H^2SiO^3	+	$2H^2SiF^6$
Fluorsilicium		Wasser		Kieselsäure		Kieselfluorwasserstoff

Die Fluorwasserstoffsäure wird daher zum Aetzen von Glas und zum Aufschliessen von Silicaten benutzt.

Um Glas zu ätzen, namentlich um auf Thermometer etc. Scalen aufzutragen, überzieht man den zu ätzenden Gegenstand mit einer dünnen Wachsschicht, gravirt die Theilung oder Schrift derartig in diesen Ueberzug, dass an den gravirten Stellen das Glas blossliegt, und setzt dann den Gegenstand einige Zeit der Einwirkung des Fluorwasserstoffgases aus, welches man in einem Bleitroge durch gelindes Erwärmen eines Gemisches aus Flussspath und concentrirter Schwefelsäure darstellt.

Soll eine kieselsaure Verbindung — Silicat — behufs weiterer qualitativer oder quantitativer Zerlegung mit Flusssäure aufgeschlossen werden, so bedient man sich jetzt mehr des leichter zu handhabenden und im Handel in vollständiger Reinheit befindlichen Fluorammoniums (siehe unter Silicium). Die Aufbewahrung der wässerigen Fluorwasserstoffsäure geschieht am geeignetsten in Platin- oder Kautschukgefässen.

Gegen Metalle, Metalloxyde, Hydroxyde und kohlensaure Salze zeigt die Fluorwasserstoffsäure ein den übrigen Haloidwasserstoffsäuren analoges Verhalten, indem sie dieselben in Fluorverbindungen — Fluoride — verwandelt.

Erkennung. Um Fluor in einer Verbindung nachzuweisen, erhitzt man sie im fein vertheilten Zustande gelinde mit concentrirter Schwefelsäure in einem Blei- oder Platintiegel und legt darüber eine mit Wachs überzogene Glasplatte, in welches man Schriftzüge eingravirt hat. Entfernt man nach einiger Zeit das Wachs von der Glasplatte, so erscheinen die Schriftzüge in das Glas eingeätzt und treten besonders dann deutlich hervor, wenn man das Glas anhaucht.

Ueber den Nachweis des Fluors neben Kieselsäure siehe unter Silicium.

Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt.

Die im Vorstehenden als Halogene zusammengefassten Elemente, Chlor, Brom, Jod und Fluor, zeigen bezüglich des Grades ihrer Affinität nicht allein im freien, sondern auch im gebundenen Zustande eine gewisse Regelmässigkeit, welche gestattet, sie in eine auf- und eine absteigende Reihe zu ordnen. Im freien Zustande ist das Fluor mit der grössten Affinität ausgestattet, grösser als die irgend eines anderen bisher bekannten Körpers — daher bisher die Unmöglichkeit es zu isoliren —, dann folgt das Chlor, dann das Brom und schliesslich das Jod. Also absteigend:

F. Cl. Br. J.

Diese Reihenfolge gilt namentlich für die Verwandtschaft der Halogene zum Wasserstoff und für die von diesen Wasserstoffverbindungen sich ableitenden Haloidmetalle. Aus diesem Affinitätsverhältnisse erklärt es sich, dass das Jod aus Jodiden durch Brom und Chlor, das Brom aus den Bromiden durch Chlor abgeschieden wird, z. B.:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Jod}}{J}$$

Umgekehrt gestaltet sich das Verhältniss in Betreff der Verwandtschaft der Halogene zum Sauerstoff. Fluor zeigt eine so geringe Affinität zum Sauerstoff, dass bisher derartige Verbindungen unbekannt sind,

dann steigt die Affinität vom Chlor zum Jod, welches hierin die höchste Stelle einnimmt und daher die beständigsten Verbindungen mit Sauerstoff liefert. Also hier aufsteigend:

F. Cl. Br. J.

Brom scheidet daher das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen ab, während das Jod sowohl das Brom als auch das Chlor abscheidet. Z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO^3} + \underset{\text{Jod}}{J} = \underset{\text{Kaliumjodat}}{KJO^3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl}$$

Uebersicht der wichtigsten Haloidverbindungen.

Cl.	Br.	J.	F.
ClH Chlorwasserstoff	BrH Bromwasserstoff	JH Jodwasserstoff	FH Fluorwasserstoff
Cl^2O Unterchlorigsäure-anhydrid	—	—	—
HClO Unterchlorige Säure	HBrO Unterbromige Säure	HJO (?) Unterjodige Säure	—
ClO^2 Unterchlorsäure-anhydrid	—	JO^2 Joddioxyd	—
$HClO^2$ Chlorige Säure	—	—	—
—	—	J^2O^5 Jodsäureanhydrid	—
$HClO^3$ Chlorsäure	$HBrO^3$ Bromsäure	HJO^3 Jodsäure	—
$HClO^4$ Ueberchlorsäure	$HBrO^4$ Ueberbromsäure	HJO^4 Ueberjodsäure	—

Gruppe des Stickstoffs.

Die Gruppe des Stickstoffs umfasst fünf Elemente, welche in ihren Verbindungen bald drei-, bald fünfwerthig auftreten; es sind dies: Stickstoff: N, Phosphor: P, Arsen: As, Antimon: Sb, und Wismuth: Bi. Das Wismuth tritt in seinen gut charakterisirten Verbindungen nur dreiwerthig auf.

Stickstoff, N.

Atomgewicht 14. Moleculargewicht 28. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Im Jahre 1772 fand Rutherford, dass die atmosphärische Luft einen Bestandtheil enthält, welcher an und für sich unfähig ist, Verbrennung und Athmung zu unterhalten. Einige Jahre später erkannten gleichzeitig Scheele und Lavoisier, dass die Luft aus Sauerstoff und jenem Gase bestehe, welches als Element von Lavoisier mit dem Namen *Azote* (α privativum und ζωη, Leben), woraus das deutsche Wort Stickstoff hergeleitet ist, bezeichnet wurde. Chaptal nannte dieses Gas später Nitrogène (Salpetererzeuger), daher die Bezeichnung Nitrogenium, und die Abkürzung für dasselbe: N.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich neben Sauerstoff frei in der Atmosphäre, von der er in 100 Theilen 77 Gewichts- oder 79 Volumtheile ausmacht. Obschon der Stickstoff nicht im Stande ist, die Athmung und Verbrennung zu unterhalten, und er überhaupt nur an wenigen untergeordneten Processen, welche sich in der Atmosphäre vollziehen, Antheil nimmt, so ist doch sein Vorhandensein in derselben absolut erforderlich, um die Erde in ihrem gegenwärtigen Zustande zu erhalten. Ohne seine Anwesenheit in der Atmosphäre würde an eine Regulirung der Verbrennungsprocesse ebenso wenig zu denken sein, wie an eine normale, dauernde Existenz der pflanzlichen und thierischen Organismen, welche unter der Wirkung des unverdünnten Sauerstoffs bald der Vernichtung anheimfallen müssten.

Im gebundenen Zustande findet sich der Stickstoff in grosser Verbreitung, so z. B. als salpetrige Säure, Salpetersäure und in deren Salzen;

als Ammoniak, und zwar frei und gebunden, sowie endlich in vielen organischen Verbindungen, als wichtiger Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers (Harnstoff, Harnsäure, Eiweisskörper, Alkaloide).

Darstellung. Am einfachsten stellt man den Stickstoff dar, indem man der Luft den Sauerstoff entzieht. Dies kann geschehen:

1) Indem man in atmosphärischer Luft, welche man über Wasser in einer tubulirten Glocke abgesperrt hat, ein Schälchen mit einem Stücke trockenen Phosphors bringt und denselben mittelst eines glühenden Drahtes durch den Tubus der Glocke entzündet. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid, welches sich bald in dem absperrenden Wasser löst, während der Stickstoff als farbloses, $^4/_5$ des ursprünglichen Luftvolums betragendes Gas zurückbleibt. Die Absorption des Sauerstoffs bewirken auch andere leicht oxydirbare Körper, wie z. B. feuchtes Schwefeleisen, alkalische Pyrogallussäurelösung (s. organ. Theil) etc.

2) Indem man Luft aus einem Gasometer zunächst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure (um Kohlensäure und Wasser zu entfernen) und schliesslich über Kupferspäne leitet, welche man in einem Rohre zum Glühen erhitzt. Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd, und reiner Stickstoff entweicht.

3) Stickstoff kann ferner erhalten werden durch Einleiten von Chlor in wässeriges Ammoniak, wobei man jedoch Sorge zu tragen hat, dass stets ein grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sei:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH^3} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl} = \underset{\text{Chlorammonium}}{3\,NH^4Cl} + \underset{\text{Stickstoff}}{N}$$

4) Mit grosser Leichtigkeit erhält man reinen Stickstoff durch Kochen einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrit, oder besser der Lösung eines Gemisches aus Kaliumnitrit und Chlorammonium, oder der Lösung von 1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. Natriumnitrit, 1 Thl. Kaliumdichromat in 3 Thln. Wasser:

$$\underset{\text{Ammoniumnitrit}}{(NH^4)NO^2} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, nicht brennbares, bei sehr niederer Temperatur und sehr starkem Drucke (— 145° C. und 32 Atmosphären Druck) zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas vom specifischen Gewichte 0,97137 (Luft = 1), 14 (H = 1). Der flüssige Stickstoff siedet bei — 193° C. und erstarrt zu einer krystallinischen Masse bei — 203° C. und 60 bis 70 mm Druck. Ein Liter Stickstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,256167 g [1]). In Wasser löst er sich nur sehr wenig (1 Vol. Wasser bei 17,7° C. 0,01436 Vol.), etwas mehr in Alkohol (1 Vol. Alkohol bei 14,6° C. 0,12148 Vol.). In seinem chemischen Verhalten zeigt sich der Stickstoff als ein sehr indifferentes Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem, bei Rothgluth oder unter Mitwirkung des elektrischen Funkens nur mit wenigen Elementen sich direct vereinigt (Bor, Titan, Sili-

---

[1]) Nach v. Jolly wiegt ein Liter Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck am Meeresniveau für 45° Breite 1,2574614 g.

cium). Dagegen bildet der Stickstoff auf indirectem Wege eine Reihe von Verbindungen, welche sich durch Beständigkeit und charakteristische Eigenschaften auszeichnen (Ammoniak, Salpetersäure etc.). Der Stickstoff vermag weder die Verbrennung, noch die Athmung zu unterhalten.

Erkennung. Der Stickstoff kennzeichnet sich durch seine Indifferenz gegen Reagentien; er bleibt zurück, wenn man die übrigen Bestandtheile eines stickstoffhaltigen Gasgemisches durch geeignete Stoffe absorbiren lässt oder sie mit geeigneten Körpern verbindet. Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in der Luft s. dort, über den Nachweis und die Bestimmung desselben in organischen Körpern s. II. organ. Theil.

Wasserstoffverbindung des Stickstoffs.

Ammoniak: NH^3.

Moleculargewicht: 17.

In 100 Thln., N: 82,36, H: 17,64.

Geschichtliches. Der Salmiak, aus dem gewöhnlich das Ammoniak dargestellt zu werden pflegt, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, ebenso scheint eine unreine wässerige Ammoniaklösung schon früh im Gebrauche gewesen zu sein, wenigstens geben Geber und besonders Basilius Valentinus Vorschriften dazu. Gasförmiges Ammoniak wurde zuerst von Priestley im Jahre 1774 dargestellt und als alkalische Luft bezeichnet, ein Name, der später in *Alcali volatile* und in Ammoniak verwandelt wurde.

Vorkommen. Das Ammoniak findet sich nur in geringer Menge frei in der Natur vor, und zwar nur als das Product der Fäulniss und Verwesung stickstoffhaltiger Körper; häufiger kommt es vor in Verbindung mit Säuren, in Gestalt der sogenannten Ammoniumverbindungen (siehe dort).

Bildung und Darstellung. 1) Das Ammoniak kann direct durch Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff dargestellt werden, wenn man ein Gemisch beider Gase der dunklen elektrischen Endladung aussetzt und gleichzeitig Sorge trägt, das gebildete Ammoniak durch vorhandene Schwefelsäure sofort zu entfernen.

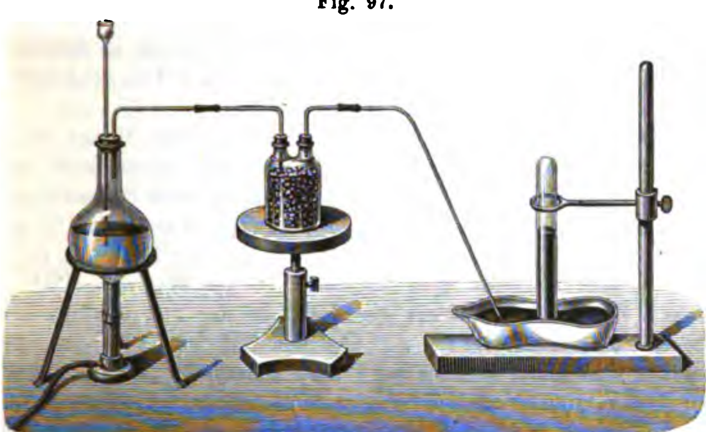
2) Ammoniak entsteht ferner durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf salpetrigsaure und salpetersaure Salze, so z. B. beim Auflösen von Zink, Zinn oder Eisen in Salpetersäure, oder beim Erwärmen von Salpeter mit Zink und Kaliumhydroxyd (s. Salpetersäurebestimmung).

3) In reichlicher Menge entsteht Ammoniak bei der Fäulniss und bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Meistens ist das hierbei auftretende Ammoniak nicht rein, sondern gemengt mit Ammoniumverbindungen und anderen fremden Stoffen. Eine derartige unreine Ammoniaklösung war der früher durch Destillation von Harn gewonnene *Spiritus urinae*, sowie der durch trockene Destillation von Hirschhorn, Knochen, Blut etc. er-

zeugte Hirschhorngeist, *Spiritus cornu cervi*. Auch die Waschwässer des Leuchtgases, welche gegenwärtig fast das ausschliessliche Material für die Darstellung des Ammoniaks und der Ammoniumverbindungen bilden, sind als eine mehr oder minder verunreinigte wässerige Lösung von Ammoniak zu betrachten.

4) Um reines Ammoniak zu bereiten, erhitzt man in einer Retorte von Glas oder Eisen ein Gemisch aus 1 Thle. Salmiak: NH^4Cl, und 2 Thln. Aetz-

Fig. 97.



kalk, welchen man zuvor durch Befeuchten mit Wasser zu Pulver (Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$), hat zerfallen lassen. Das sich entwickelnde Gas leitet man zunächst durch eine mit Aetzkalkstückchen angefüllte Woulff'sche Flasche, um es von Wasser zu befreien, und fängt es dann über Quecksilber auf:

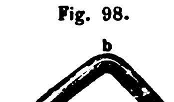
$$\underset{\text{Chlorammonium}}{2NH^4Cl} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{Ca(OH)^2} = 2NH^3 + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Auch aus käuflicher starker Ammoniakflüssigkeit lässt sich reines Ammoniakgas durch Erhitzen zum Kochen und Trocknen des entweichenden Gases mittelst Aetzkalk (Fig. 97) erhalten.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, eigenthümlich stechend riechendes Gas, welches sich bei — 40°, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 6 bis 7 Atmosphären, zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei — 38,5° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet, die bei — 75° krystallinisch erstarrt [1]). Das specifische Gewicht des Ammoniakgases beträgt 0,5895 (Luft = 1).

[1]) Kleine Mengen flüssigen Ammoniaks lassen sich leicht erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von trockenem Chlorsilber-Ammoniak: $AgCl + 2NH^3$ (darstellbar durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über trockenes Chlorsilber), in einem starkwandigen, rechtwinkelig gebogenen, zugeschmolzenen Rohre (Fig. 98). Das Chlorsilber-Ammoniak zersetzt sich gegen 116° C. in Chlorsilber und Ammoniak; ein Theil des letzteren wird durch den eigenen Druck in dem durch eine Kältemischung abgekühlten leeren Schenkel des Rohres verdichtet.

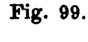
Fig. 98.

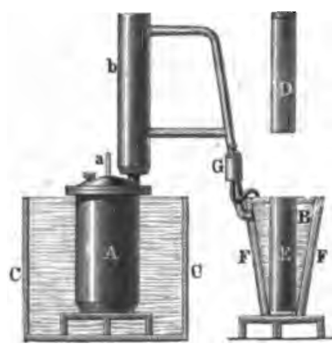


8,5 (H = 1), das des flüssigen Ammoniaks bei 0^0 = 0,6234 (Wasser = 1). Ein Liter Ammoniakgas wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 0,7635 g. Das Ammoniak lässt sich nicht durch eine Flamme an der Luft entzünden, kann auch die Verbrennung nicht unterhalten. Dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit gelblich grüner Flamme zu Wasser und Stickstoff. Durch Glühhitze, ebenso durch die Einwirkung des elektrischen Funkens wird das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff, unter Verdoppelung seines ursprünglichen Volums, zerlegt, und zwar sind in diesem verdoppelten Volumen, wie bereits früher erörtert, 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff enthalten (s. S. 66 u. folg.).

In Wasser löst sich das Ammoniak in sehr grosser Menge zu einer den Geruch des Gases besitzenden, stark alkalischen Flüssigkeit, welche als **Ammoniakflüssigkeit**, **Aetzammoniak** oder **Salmiakgeist**, *Liquor ammonii caustici*, bezeichnet wird. 1 Vol. Wasser von 0^0 nimmt 1050 Volumina NH^3, oder 1 g Wasser bei 0^0 0,875 g NH^3 auf zu einer Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,870 = 47 Proc. NH^3. Die Löslichkeit vermindert sich mit der Zunahme der Temperatur, so dass bei 15^0 nur noch 727 Vol., bei 20^0 654 Vol. NH^3 gelöst werden. Durch Kochen der wässerigen Lösung wird alles Ammoniak wieder ausgetrieben, so dass schliesslich reines Wasser zurückbleibt. Leitet man einen raschen Luftstrom durch eine concentrirte Ammoniaklösung, so verdunstet das Gas mit solcher Schnelligkeit, dass die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Gefrierpunkte des Quecksilbers: -34^0, sinkt. Die Verdunstungskälte, welche bei dem raschen Verdunsten des Ammoniaks erzeugt wird, dient in der Carré'schen Eismaschine zur Herstellung von künstlichem Eis (Fig. 99).

Dieselbe besteht in ihrer einfachsten Form aus zwei starken eisernen Gefässen *A* und *B*, welche durch Röhren mit einander verbunden sind. Das Gefäss *A* enthält eine bei 0^0 gesättigte Ammoniakflüssigkeit, welche allmälig erwärmt wird, während man *B* durch kaltes Wasser abkühlt. Sobald der Druck in dem Inneren des Apparates 7 Atmosphären erreicht hat, verdichtet sich das aus *A* durch Erwärmung ausgetriebene Ammoniak in dem doppelwandigen Cylinder *B*. Ist das meiste Ammoniak aus *A* ausgetrieben, so bringt man das zu gefrierende Wasser in einen Einsatzcylinder *D*, welcher in den in *B* befindlichen Hohlraum *E* genau passt, und kühlt *A* durch kaltes Wasser ab. Das in *B* befindliche Ammoniak verdunstet jetzt mit grosser Schnelligkeit, da es von dem in *A* befindlichen Wasser begierig absorbirt wird, und bewirkt dadurch eine solche Temperaturerniedrigung, dass das in dem Einsatzcylinder *D* befindliche Wasser gefriert.


Fig. 99.

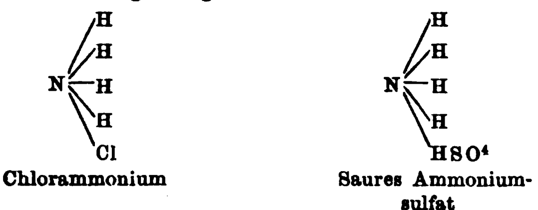


Auch Alkohol und Aether, sowie Salzlösungen absorbiren Ammoniak in reichlicher Menge. Frisch ausgeglühte Holzkohle absorbirt bei 15° C. ihr 157,6 faches Volum an Ammoniakgas.

Mit Säuren verbindet sich das Ammoniak direct zu Salzen, welche mit denen der Alkalimetalle grosse Aehnlichkeit haben und als **Ammoniumverbindungen** bezeichnet werden (siehe dort). Z. B.:

NH^3	+	HCl	=	NH^4Cl
Ammoniak		Chlorwasserstoff		Chlorammonium
NH^3	+	H^2SO^4	=	NH^4HSO^4
Ammoniak		Schwefelsäure		Saures Ammoniumsulfat
$2NH^3$	+	H^2SO^4	=	$(NH^4)^2SO^4$
Ammoniak		Schwefelsäure		Ammoniumsulfat

In diesen Ammoniumverbindungen tritt der Stickstoff fünfwerthig auf, da ausser den drei bereits durch Wasserstoff gesättigten Valenzen, noch eine Affinität desselben durch Wasserstoff, die fünfte durch den Rest der betreffenden Säure gesättigt wird:



Chlorammonium   Saures Ammoniumsulfat

Den in diesen Verbindungen auftretenden einwerthigen, im freien Zustande nicht darstellbaren Rest: NH^4, welcher in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen zeigt, bezeichnet man als **Ammonium**.

Erkennung. Grössere Mengen freien Ammoniaks sind leicht durch den charakteristischen Geruch, die Blaufärbung des rothen Lackmuspapieres, die Schwärzung eines mit neutraler Mercuronitratlösung getränkten Papieres (Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$), sowie an der Bildung weisser Nebel zu erkennen, welche man bei der Näherung eines mit Salzsäure angefeuchteten Glasstabes (Chlorammonium: NH^4Cl) beobachtet. Zum Nachweise kleiner Mengen von Ammoniak oder Ammoniumverbindungen bedient man sich des **Nessler'schen** Reagens (siehe S. 126). Ist das Ammoniak nicht frei vorhanden, sondern an eine Säure gebunden, so erwärmt man das betreffende Salz mit etwas Kali- oder Natronlauge. Hierdurch wird das Ammoniak in Freiheit gesetzt und kann dann wie oben erkannt werden, z. B.:

NH^4Cl	+	$NaOH$	=	$NaCl$	+	NH^3	+	H^2O
Chlorammonium		Natriumhydroxyd		Chlornatrium		Ammoniak		Wasser

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege zur Ausführung gelangen.

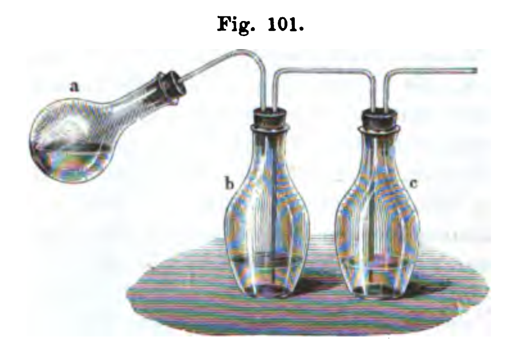
1) Gewichtsanalytisch. Die Ausführung einer derartigen Bestimmung geschieht in den durch Fig. 100 und Fig. 101 veranschaulichten Apparaten.

Fig. 100.



Um sich von dem Dichtschliessen derselben zu überzeugen, bringt man in die Flasche *b* (Fig. 100), bezüglich die Flasche *c* (Fig. 101) so viel Wasser, dass das betreffende Glasrohr darin eintaucht. Hierauf saugt man an dem Apparate derartig, dass einige Luftblasen durch das in *b* (Fig. 100), bezüglich in *c* (Fig. 101) befindliche Wasser hindurchgehen. In Folge der auf diese Weise in dem Apparate bewirkten Luftverdünnung muss das Wasser in dem eintauchenden Glasrohre steigen, und hat man alsdann nur zu beobachten, ob das erreichte Niveau in demselben unverändert stehen bleibt oder nicht. Schliesst der Apparat, so ist ersteres der Fall, schliesst derselbe dagegen nicht, so sinkt das Niveau des Wassers in dem Glasrohre. Bei der Prüfung des durch Fig. 101 veranschaulichten Apparates darf das die Flaschen *b* und *c* verbindende Glasrohr nur in *c*, nicht etwa in *b*, in Wasser eintauchen, ferner sind nur wenige Luftblasen hindurch zu saugen, damit das Niveau des Wassers in dem verbindenden Glasrohre stehen bleibt und nicht etwa in Folge zu starken Saugens nach *b* übergerissen wird.

Fig. 101.



Behufs Ausführung einer Ammoniakbestimmung wird der Kolben *a* circa $1/_3$ mit verdünnter Natronlauge gefüllt und in die Kochflasche *b* (Fig. 100), bezüglich in die Kolben *b* und *c* (Fig. 101), je circa 1 g Salzsäure, mit etwas Wasser verdünnt, gebracht. Nachdem man sich von dem Schliessen des Apparates überzeugt hat, bringt man die betreffende Ammoniumverbindung, von der man sich ungefähr

0,5 g, oder im Falle einer Mischung mit anderen Salzen entsprechend mehr in einem 1 cm weiten und etwa 3 cm langen Gläschen abgewogen, in den Kolben *a*, schliesst sofort den Stopfen, spült durch Bewegen die Substanz aus dem Gläschen heraus und destillirt annähernd die grössere Hälfte der Flüssigkeit ab. Bei Substanzen, welche sich in Natronlauge nicht lösen, verfahre man in der Weise, dass man dieselben (etwa 0,5 g) direct in die Kolben *a* bringt, die in dem Kolbenhalse haftenden Theile mit wenig Wasser in den Kolben hineinspritzt, dann Natronlauge zufügt, hierauf den Apparat rasch schliesst und die Mischung der Destillation unterwirft. Das auf diese Weise ausgetriebene Ammoniak wird von der vorgelegten Salzsäure in Chlorammonium übergeführt, welches nach Beendigung der Operation mit überschüssiger Platinchloridlösung im Wasserbade zur Trockne einzudampfen ist. Der Verdampfungsrückstand ist sodann mit einem Gemische aus 3 Thln. absoluten Alkohols und 1 Thl. Aether aufzuweichen, auf einem gewogenen Filter (siehe S. 238) zu sammeln, mit diesem Gemische, welches nur das überschüssige Platinchlorid, nicht aber das gebildete Ammoniumplatinchlorid löst, so lange auszuwaschen, bis die Flüssigkeit farblos abfliesst, dann bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen und endlich zu wägen. Aus der so ermittelten Menge von Ammoniumplatinchlorid berechnet sich das Ammoniak:

$$\underset{(443,5)}{(NH^4)^2PtCl^6} : \underset{(34)}{2\,NH^3} = \text{gef. Menge } (NH^4)^2PtCl^6 : x.$$

Das gebildete Ammoniumplatinchlorid kann auch auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol und Trocknen durch Glühen in Platin übergeführt werden. Zu diesem Behufe bringt man dasselbe mit dem Filter in einen Porcellan- oder Platintiegel, erhitzt zunächst im bedeckten Tiegel gelinde bis zur Entfernung des Chlorammoniums, dann im halb geöffneten Tiegel noch eine halbe Stunde stark bis zum constanten Gewichte. Die Berechnung des Ammoniaks aus dem zurückgebliebenen Platin geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(194,5)}{Pt} : \underset{(34)}{2\,NH^3} = \text{gef. Menge Pt} : x.$$

2) **Maassanalytisch.** Zu diesem Zwecke ist die Lösung einer Säure und die Lösung einer Base von bekanntem Gehalte erforderlich.

An Stelle von Normalalkali (der Normal-Kali- oder Natronlauge) pflegt häufig die S. 143 beschriebene Lösung von Baryumhydroxyd — titrirtes Barytwasser — benutzt zu werden. Als Normalsäure verwendet man dann in letzterem Falle verdünnte Schwefelsäure — titrirte Schwefelsäure —. Die Bereitung der letzteren und die Bestimmung ihres Gehaltes an H^2SO^4 geschieht auf folgende Weise:

Ungefähr 35 bis 37 g chemisch reiner Schwefelsäure werden auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt, und nach dem Erkalten wird zunächst das Verhältniss zwischen dieser Schwefelsäure und dem titrirten Barytwasser festgestellt. Zu diesem Behufe lässt man aus der für die titrirte Schwefelsäure bestimmten Bürette 10 ccm in eine geräumige Porcellanschale fliessen, setzt etwas Lackmus- oder Rosolsäurelösung zu (s. S. 144) und lässt dann aus der Barytwasserbürette so viel Barytwasser unter Umrühren möglichst schnell zufliessen, bis die Färbung aus Roth in Rothviolett (bei Anwendung von Lackmus) oder aus Gelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäure) übergegangen ist. Diese Bestimmung ist zur Controle zweimal auszuführen.

Angenommen es seien für 10 ccm titrirter Schwefelsäure 57,2 ccm Barytwasser verbraucht worden, so entspricht also 1 ccm titrirter Schwefelsäure

5,72 ccm titrirtem Barytwasser. Die weitere Normirung der Schwefelsäure geschieht gegen chemisch reines, wasserfreies Natriumcarbonat, von dem man ungefähr 1 g, nachdem es zuvor einige Zeit stark geglüht war, nach dem Erkalten im Exsiccator genau abwägt. Dasselbe wird in einer Kochflasche (s. S. 131) oder einem Kolben in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Lackmus oder Rosolsäurelösung versetzt, ein genau abgemessenes, aber überschüssiges Quantum titrirter Schwefelsäure aus der betreffenden Bürette zugefügt und dann die Mischung zur Entfernung der Kohlensäure einige Minuten lang gekocht. Zu der etwas erkalteten Flüssigkeit lässt man dann unter Umschwenken so viel titrirten Barytwassers zufliessen, als zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure erforderlich ist; aus der Menge des hierzu verbrauchten Barytwassers ist leicht der Ueberschuss an titrirter Schwefelsäure zu berechnen, da, wie oben erörtert ist, z. B. 5,72 ccm Barytwasser 1 ccm Schwefelsäure entsprechen. Die Neutralisation der sauren Mischung giebt sich durch den Uebergang der Rothfärbung in Rothviolett (bei Anwendung von Lackmuslösung) oder von Gelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäurelösung) zu erkennen. Zieht man den auf diese Weise ermittelten Ueberschuss an titrirter Schwefelsäure von der Zahl der Cubikcentimeter ab, die von derselben zu dem abgewogenen Quantum Natriumcarbonat zugefügt waren, so findet man die Menge an titrirter Schwefelsäure in Cubikcentimetern, welche jenes Quantum Na^2CO^3 neutralisirte.

Angenommen, es seien abgewogen 0,9167 g Na^2CO^3, hierzu seien 26 ccm titrirter Schwefelsäure gesetzt und zur Rücktitration nach dem Aufkochen der Flüssigkeit 21,2 ccm titrirten Barytwassers erforderlich gewesen, so ist aus diesen 21,2 ccm titrirten Barytwassers zunächst die demselben entsprechende Menge überschüssiger, d. h. zur Neutralisation von 0,9167 g Na^2CO^3 nicht mehr erforderlich gewesener Schwefelsäure zu berechnen:

5,72 ccm titrirten Barytwassers = 1 ccm titrirter Schwefelsäure, mithin
21,2 „ „ „ = 3,7063 ccm „ „ , da:

$$5{,}72 : 1 = 21{,}2 : x;\ x = 3{,}7063.$$

Es sind also zur Neutralisation von 0,9167 Gramm Na^2CO^3 verbraucht: 26 — 3,7063 = 22,2937 ccm titrirter Schwefelsäure. Nach der Gleichung:

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = Na^2SO^4 + H^2O + CO^2$$

neutralisiren aber 106 Thle. Na^2CO^3 98 Thle. H^2SO^4, es werden also 0,9167 g Na^2CO^3 0,847515 g H^2SO^4 neutralisiren:

$$106 : 98 = 0{,}9167 : x;\ x = 0{,}847515.$$

Diese 0,847515 g H^2SO^4 müssen also in jenen 22,2937 ccm titrirter Schwefelsäure, welche jene Neutralisation bewirkten, vorhanden sein. — Es sind somit in

22,2937 ccm titrirter Schwefelsäure = 0,847515 g H^2SO^4
in 1 „ „ „ = 0,03802 „ H^2SO^4.

Ausser dieser leichten und sicheren Einstellung, welche man zur grösseren Sicherheit 2 bis 3 mal ausführt, kann man auch die in je 10 ccm titrirter Schwefelsäure enthaltene Menge H^2SO^4 gewichtsanalytisch ermitteln und aus 3 bis 4 Bestimmungen dann das Mittel nehmen.

Eine so bereitete titrirte Schwefelsäure hält sich Jahre lang unverändert, wenn man dieselbe in 500 g fassenden Gläsern, mit einem guten Kork verschlossen und mit Papier überbunden, im Keller aufbewahrt.

Die Ausführung der eigentlichen Ammoniakbestimmung ist entsprechend der gewichtsanalytischen Bestimmung auszuführen (s. S. 268), nur mit dem Unterschiede, dass man in einen der Kolben *c* oder *b* nicht Salzsäure, sondern aus der Schwefelsäurebürette 20 bis 30 ccm titrirter Schwefelsäure einfliessen lässt. Nach Beendigung der Operation ist dann die Flüssigkeit aus den Kolben *b* und *c* in eine geräumige Porcellanschale zu giessen, dieselben ebenso wie das dazwischen befindliche Verbindungsrohr gut nachzuspülen, etwas Lackmus oder Rosolsäurelösung [1]) zuzusetzen und dann so viel titrirten Barytwassers zufliessen zu lassen, als zur Neutralisation erforderlich ist. Hat man sich zur maassanalytischen Ammoniakbestimmung des durch Fig. 100 illustrirten Apparates bedient, so kann die Rücktitration des angewendeten Säureüberschusses direct in der vorgelegten Kochflasche *b* ausgeführt werden. Aus der hierzu verbrauchten Menge berechnet man dann die überschüssig gewesene titrirte Schwefelsäure, zieht diese von den ursprünglich angewendeten 20, bezüglich 30 ccm ab, findet so aus der Differenz die Menge an titrirter Schwefelsäure, welche zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks wirklich erforderlich war, und hieraus leicht die Menge des Ammoniaks selbst.

Angenommen, es seien 0,3886 g Chlorammonium abgewogen; vorgelegt seien 20 ccm titrirter Schwefelsäure und zur Rücktitration des Säureüberschusses seien 60,9 ccm titrirten Barytwassers erforderlich gewesen.

5,72 ccm titr. Barytwasser = 1 ccm titr. Schwefelsäure = 0,03802 g H^2SO^4
60,9 „ „ „ = 0,4048 „ „ , da:

$$5{,}72 : 0{,}03802 = 60{,}9 : x;\ x = 0{,}4048.$$

Da in 20 ccm titrirter Schwefelsäure 20 × 0,03802 = 0,7604 g H^2SO^4 enthalten sind, so sind durch das entwickelte Ammoniak neutralisirt worden:

$$0{,}7604 - 0{,}4048 = 0{,}3556\ g\ H^2SO^4.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{98)}{H^2SO^4} + \underset{(34)}{2NH^3} = (NH^4)^2SO^4$$

entsprechen 98 Thle. H^2SO^4 34 Thln. NH^3, jene 0,3556 g H^2SO^4 werden also entsprechen 0,1234 g NH^3:

$$98 : 34 = 0{,}3556 : x;\ x = 0{,}1234.$$

0,3886 g NH^4Cl enthalten also 0,1234 g NH^3, oder 31,75 Proc.:

$$0{,}3886 : 0{,}1234 = 100 : x;\ x = 31{,}75.$$

Die maassanalytische Ammoniakbestimmung kann selbstverständlich auch unter Anwendung von Normal-Salzsäure (36,5 g HCl : 1000 ccm) und Normal-Kalilauge (56 g KOH : 1000 ccm) ausgeführt werden. In letzterem Falle bringt man in die Kochflasche *b* (Fig. 100) 20 bis 30 ccm der Normal-Salzsäure und titrirt nach Beendigung der Destillation den Säureüberschuss, wie oben erörtert ist, zurück.

Angenommen, es seien 0,39 g Chlorammonium abgewogen, vorgelegt seien 20 ccm Normalsalzsäure und zur Rücktitration des Säureüberschusses seien 12,7 ccm Normal-Kalilauge erforderlich gewesen.

Da 1 ccm Normal-Kalilauge 1 ccm Normal-Salzsäure sättigt, so waren zur Neutralisation des aus 0,39 g Chlorammonium entwickelten Ammoniaks

20 — 12,7 = 7,3 ccm Normal-Salzsäure

---

[1]) Phenolphtaleinlösung ist hierzu nicht verwendbar.

verbraucht worden. Da nach der Gleichung:

$$\underset{36,5}{HCl} + \underset{17}{NH^3} = NH^4Cl$$

36,5 Thle. HCl, 17 Thln. NH^3 entsprechen, so werden die in 7,3 ccm Normal-Salzsäure enthaltenen 0,26645 g HCl (7,3 × 0,0365 = 0,26645) 0,1241 g NH^3 entsprechen:

$$36,5 : 17 = 0,26645 : x;\ x = 0,1241$$

0,39 g Chlorammonium enthalten somit 0,1241 g NH^3, oder 31,82 Proc.

$$0,39 : 0,1241 = 100 : x;\ x = 31,82.$$

Vorstehende Rechnung lässt sich noch dadurch vereinfachen, dass 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl, 0,017 g NH^3 entspricht; die 7,3 ccm Normal-Salzsäure, welche erforderlich waren, um das aus 0,34 g Chlorammonium ausgetriebene Ammoniak zu sättigen, mithin 7,3 × 0,017 = 0,1241 g NH^3 entsprechen.

Hydroxylamin: $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$.

Diese dem Ammoniak sehr ähnliche Base, welche nur in wässeriger Lösung und in Salzen bekannt ist, lässt sich auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt ist. Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die meisten Oxyde des Stickstoffs, bei Gegenwart freier Säure, so z. B. aus Stickoxyd und Salpetersäure. Am reichlichsten erhält man es durch Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure auf Salpetersäureäthyläther.

Zur Darstellung von salzsaurem Hydroxylamin: $NH^2.OH, HCl$, bringt man salpetersauren Aethyläther, Zinnchlorür und Salzsäure im Gewichtsverhältniss der Gleichung:

$$C^2H^5.NO^3 + 3\,SnCl^2 + 6\,HCl = NH^3O + C^2H^6O + H^2O + 3\,SnCl^4$$

zusammen, fügt so viel Alkohol zu, dass eine homogene Flüssigkeit entsteht und erwärmt, bis eine Probe der Mischung durch Schwefelwasserstoff rein gelb gefällt wird. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Masse mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat alsdann eingedampft. Die concentrirte Lösung wird hierauf unter Abkühlung mit Soda übersättigt, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Aus dem Verdampfungsrückstande zieht heisser Alkohol das salzsaure Hydroxylamin nebst etwas Salmiak aus, Salze, die sich beim Erkalten der Lösung in weissen Krystallen ausscheiden. Es resultirt auf diese Weise ein haltbares, etwa 90 Proc. Hydroxylamin enthaltendes Präparat, welches für die meisten Zwecke direct verwendbar ist.

Um das salzsaure Hydroxylamin frei von Salmiak zu erhalten, versetze man die heisse alkoholische Lösung desselben so lange mit alkoholischer Platinchloridlösung, bis keine Fällung von Platinsalmiak mehr erfolgt. Das salzsaure Hydroxylamin wird durch Platinchlorid nicht gefällt, dasselbe krystallisirt daher aus dem Filtrate von Platinsalmiak entweder direct beim Erkalten oder nach dem Eindampfen aus.

Salmiakhaltiges salzsaures Hydroxylamin ist vollkommen haltbar, wogegen Eisen oder freie Salzsäure enthaltendes sich allmälig in Salmiak verwandelt.

Salzsaures Hydroxylamin kann auch durch Eintragen von Knallquecksilber in erwärmte concentrirte Salzsäure dargestellt werden. Nach Entfernung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff werde die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Lösung der freien Base ist eine farblose, geruchlose, alkalisch reagirende, stark reducirende Flüssigkeit, welche sich nur unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen lässt. Die Salze des Hydroxylamins entstehen, ähnlich denen des Ammoniaks, durch directe Vereinigung dieser Base mit Säuren. Die Hydroxylammoniumsalze sind meist in Wasser und Alkohol löslich, nur das neutrale Phosphat und das Oxalat lösen sich schwer in Wasser. Sie krystallisiren wasserfrei. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter plötzlicher Gasentwickelung. Die Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle machen das Hydroxylamin aus seinen Salzen frei, jedoch findet durch einen Ueberschuss von Alkalihydroxyd leicht eine weitere Zersetzung desselben statt.

Erkennung. Fügt man zu Kali- oder Natronlauge, die mit einer geringen Menge Kupfersulfatlösung versetzt ist, eine Spur eines Hydroxylaminsalzes, so entsteht sofort oder bei gelindem Erwärmen ein röthlich-gelber Niederschlag von Kupferoxydul. Aus der Lösung der Quecksilber-, Silber- und Goldsalze scheidet Hydroxylamin die Metalle ab.

Haloidverbindungen des Stickstoffs.

Die Zusammensetzung dieser leicht zersetzbaren, höchst explosiven Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, jedenfalls leiten sie sich vom Ammoniak: NH^3, in der Weise ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt sind.

Chlorstickstoff: NCl^3, ein gelbliches Oel, entsteht bei Einwirkung von Chlor im Ueberschuss auf Ammoniak- oder Salmiaklösung; Bromstickstoff: NBr^3, ein dunkelrothes Oel, durch Einwirkung von Bromkalium auf Chlorstickstoff; Jodstickstoff: $NH^3 + NJ^3$, ein schwarzes Pulver, durch Zusammenbringen von Jod mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak. Durch Auswaschen mit Wasser geht die Verbindung $NH^3 + NJ^3$ allmälig in NHJ^2, vielleicht auch in NJ^3 über.

Atmosphärische Luft.

Geschichtliches. Bis zu dem 17. Jahrhundert, in welchem zuerst durch Mayon die Zusammengesetztheit der Luft und das Vorhandensein des Sauerstoffs darin gemuthmaasst wurde, betrachtete man die atmosphärische Luft als ein Element. Erst durch die Entdeckung des Stickstoffs durch Rutherford und die des Sauerstoffs durch Priestley und Scheele, sowie durch die Untersuchungen von Lavoisier und Cavendish ist die Natur und die Zusammensetzung der Atmosphäre festgestellt.

Eigenschaften. Die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche man als atmosphärische Luft oder Atmosphäre bezeichnet, besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Stickstoff und Sauerstoff, neben kleinen Mengen von Wasserdampf, Kohlensäureanhydrid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat, Chlornatrium und anderen Verbindungen. 100 Volume Luft enthalten durchschnittlich:

78,35 Vol. Stickstoff,
20,77 „ Sauerstoff,
0,84 „ Wasserdampf,
0,03 „ Kohlensäureanhydrid.

Das Verhältniss von Stickstoff zu Sauerstoff ist in der Atmosphäre, wenn man absieht von den kleinen Schwankungen, die durch die herrschende Windrichtung verursacht werden, auf allen Punkten der Erde, zu allen Jahres- und Tageszeiten nahezu unverändert gefunden worden, indem man im Mittel in 100 Volumtheilen trockener, kohlensäurefreier Luft 79 Volume Stickstoff (78,9 bis 79,1 Volume) und 21 Volume Sauerstoff (20,9 bis 21,1 Volume [1]) ermittelte. Dem Gewichte nach sind in 100 Gewichtstheilen atmosphärischer Luft: 76,8 Gewichtstheile Stickstoff und 23,2 Gewichtstheile Sauerstoff vorhanden.

Sehr wechselnd dagegen ist der Gehalt der Atmosphäre an Wasserdampf, welcher durch die Verdunstung des Wassers der Flüsse und Meere der Atmosphäre zugeführt wird. Die Menge desselben ist im Allgemeinen abhängig von der Temperatur und der herrschenden Windrichtung. Je höher die Temperatur der Luft ist, um so mehr kann sie an Wasserdampf aufnehmen und umgekehrt. Selten ist jedoch der Wassergehalt der Atmosphäre ein der obwaltenden Temperatur genau entsprechender, selten ist also eine vollständige Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf vorhanden. Wird die Temperatur der Luft durch irgend welche Veranlassungen unter die Temperatur abgekühlt, bei welcher der vorhandene Wasserdampf als solcher bestehen kann, so wird der vorhandene Ueberschuss an Wasserdampf als flüssiges oder festes Wasser ausgeschieden (Nebel, Wolken, Regen, Schnee).

Der Kohlensäuregehalt der Luft, welcher dem Athmungsprocesse der Menschen und Thiere, den Processen der Fäulniss, Verwesung und Verbrennung organischer Stoffe, sowie direct dem Erdinneren seinen Ursprung verdankt, schwankt zwischen 2,7 und 4,5 Volumen Kohlensäureanhydrid: CO^2, auf 10000 Volume Luft; er beträgt im Mittel 3 Volume auf 10000 Volume. Auf hohen, vegetationslosen Bergen, sowie in Räumen, wo sich viele Menschen oder Thiere aufhalten, oder wo viel Leuchtgas oder andere kohlenstoffhaltige Stoffe verbrannt werden, ist die Luft bei weitem reicher an Kohlensäureanhydrid. Eine gute Ventilation hat in letzteren Fällen eine für das Leben der Menschen und Thiere schädliche Anhäufung von Kohlensäureanhydrid zu verhindern.

Auch der Gehalt an Ammoniak, welches durch die Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Körper erzeugt wird, ist in der Atmosphäre ein wechselnder. Das Ammoniak wird theilweise durch die vorhandene Kohlensäure gebunden, theils durch das fast immer in kleiner Menge in der Atmosphäre vorhandene Ozon in Ammoniumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd verwandelt, deren Vorkommen in der Atmosphäre hierdurch eine Erklärung findet:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Ozon}}{4O^3} = \underset{\text{Ammoniumnitrit}}{NH^4.NO^2} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H^2O^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4O^2}$$

Ein Theil des auf diese Weise gebildeten Ammoniumnitrits wird dann durch weitere Oxydation in das ebenfalls in der Atmosphäre, besonders nach Gewittern, vorhandene Ammoniumnitrat: $NH^4.NO^3$, verwandelt.

[1]) Nach den Versuchen von Ph. v. Jolly schwankt der Sauerstoffgehalt der Luft zwischen 20,53 und 21,01 Proc.; der grösste Sauerstoffgehalt ist unter herrschendem Polarstrome, der geringste unter herrschendem Aequatorialstrome oder Föhn vorhanden.

Ausser flüchtigen, organischen Zersetzungsproducten, welche bei der Fäulniss und Verwesung organischer Stoffe erzeugt werden, und Stäubchen von Kochsalz, welche ihren Ursprung den grossen Flächen des Meeres verdanken, enthält die Atmosphäre Staubtheilchen, theils organischer, theils anorganischer Natur, von denen namentlich die organischen Stäubchen in mannigfacher Hinsicht von grosser Bedeutung sind. Dieselben enthalten nämlich stets Keime und Samen niederer pflanzlicher und thierischer Organismen, welche sich mit grosser Schnelligkeit entwickeln, sobald sie auf geeigneten Boden fallen und hierdurch zu Erregern von Gährungs-, Fäulniss- und anderen Zersetzungsprocessen werden. Von diesen Staubtheilchen lässt sich die Luft mittelst Filtration durch Baumwolle oder Asbest oder durch Glühen befreien.

Wie bereits oben erwähnt, ist die atmosphärische Luft trotz der nahezu constanten Zusammensetzung nur als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und nicht als eine chemische Verbindung beider Gase zu betrachten. Die Gründe, welche hierfür sprechen, sind folgende:

1) In der Luft finden sich die Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs, nur durch ihr gleichzeitiges Vorhandensein etwas modificirt, wieder, beide Gase lassen sich daher mit grosser Leichtigkeit von einander trennen (z. B. durch Einbringen von Phosphor oder von alkalischer Pyrogallussäurelösung).

2) Das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff in der Atmosphäre entspricht genau keiner chemischen Verbindung. Die gefundene Zusammensetzung der Luft nähert sich in gewichtlicher und auch in räumlicher Beziehung zwar der Formel N^4O, sie zeigt jedoch Abweichungen, welche über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausliegen. Die Formel N^4O verlangt 4 Volume Stickstoff und 1 Volum Sauerstoff oder 77,77 Gewichtstheile Stickstoff und 22,23 Sauerstoff, während die zahlreichen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen im Mittel 79 Volume Stickstoff auf 21 Volume Sauerstoff oder 76,8 Gewichtstheile Stickstoff auf 23,2 Gewichtstheile Sauerstoff ergaben.

3) Lässt man Luft durch eine dünne Kautschukplatte in einen luftleeren Raum eintreten, so diffundirt bei weitem mehr Sauerstoff als Stickstoff, so dass das Mengenverhältniss beider Gase ein wesentlich anderes wird, als es zuvor war.

4) Schüttelt man die Luft mit Wasser oder lässt man sie längere Zeit damit in Berührung, so löst letzteres eine gewisse Menge davon auf. Die darin gelöste Luft hat jedoch eine ganz andere Zusammensetzung als die der Atmosphäre, indem in 100 Volumen derselben 65,1 Volume Stickstoff und 34,9 Volume Sauerstoff vorhanden sind. Diese Erscheinung findet nur in dem Umstande eine Erklärung, dass das Wasser den darin löslicheren Bestandtheil, den Sauerstoff, aus jenem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in reichlicherer Menge aufnimmt, als den Stickstoff.

5) Die durch starken Druck und starke Temperaturerniedrigung verflüssigte Luft scheidet sich unter geeigneten Bedingungen in zwei Schichten von verschiedenem Aussehen und von verschiedener Zusammensetzung, die durch einen deutlich sichtbaren Meniscus von einander getrennt sind.

Physikalische Eigenschaften. Die Atmosphäre ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, bei sehr niedriger Temperatur (— 144,5° C.) und sehr hohem Drucke (31,5 Atmosphären) condensirbares Gasgemenge, welches nur in sehr dicken Schichten blau gefärbt erscheint. Die verflüssigte Luft siedet bei — 191,2° C.

In ihren allgemeinen physikalischen Eigenschaften entspricht die Luft vollständig denen der Gase überhaupt (vergl. S. 29 u. 71 u. f.). Sie hat das speci-

fische Gewicht 14,438 (H = 1); sie ist 773 mal leichter als flüssiges Wasser, 10513,5 mal leichter als Quecksilber. 1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,293 g. Die Luft übt vermöge ihrer Schwere auf die Erdoberfläche, sowie auf alle Körper, welche sich auf der Erde befinden, einen Druck aus. Derselbe wird gemessen mittelst des Barometers. Mittelst dieses Instrumentes hat man ermittelt, dass der jährliche mittlere Druck, welchen die Atmosphäre an der Meeresfläche ausübt, gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Da ein Cubikcentimeter Quecksilber 13,596 g wiegt, so muss der Druck, den die atmosphärische Luft auf einen Quadratcentimeter Fläche ausübt, gleich sein 76 × 13,596 = 1033,3 g, mithin der auf einem Quadratmeter Fläche lastende Druck 10 333 kg betragen.

Je höher man sich über die Meeresoberfläche erhebt, um so mehr nimmt die Dichtigkeit der Luft und damit auch der durch dieselbe bedingte Druck ab. Es wird in Folge dessen auch die Quecksilbersäule des Barometers um so mehr sinken, je höher man sich über der Meeresoberfläche befindet. Nach genauen Ermittelungen sinkt dieselbe um ungefähr 1 cm für jede 100 m, welche man emporsteigt. Nimmt aber die Dichtigkeit der Atmosphäre mit ihrer Höhe ab, so muss man naturgemäss auch eine Grenze derselben annehmen. Dieselbe liegt in einer Höhe von 10 Meilen, wo der Berechnung nach die Luft so verdünnt ist, dass man hier die Grenze der wahrnehmbaren Dichtigkeit annehmen kann. Das Gesammtgewicht der Atmosphäre ist zu 5 Trillionen Kilogramm berechnet worden.

Die Temperatur der Luft ist an der Oberfläche der Erde am höchsten; sie vermindert sich in dem Maasse, wie man sich von letzterer entfernt, und zwar für die unteren Schichten für ungefähr 195 m um 1° C.

Soll das bei irgend einem Barometerstande gemessene Volum der Luft oder das eines beliebigen anderen Gases auf Normalbarometerstand von 760 mm reducirt werden, so geschieht dies unter Zugrundelegung des Mariotte'schen Gesetzes, nach welchem die Volume der Gase umgekehrt proportional sind dem Drucke, welcher auf ihnen lastet.

Da jedoch bei allen Angaben über Gewicht und Volum der Gase das letztere conventionell nicht allein auf Normalbarometerstand von 760 mm reducirt wird, sondern auch auf Normaltemperatur von 0°, so ist auch dem Einflusse Rechnung zu tragen, welchen die Temperatur auf die Glasvolume ausübt. Dies geschieht unter Berücksichtigung des Ausdehnungscoefficienten, welcher, wie S. 72 erörtert ist, für alle Gase pro 1° C. $^1/_{273}$ oder 0,003665 im Mittel beträgt, und nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze, wonach das Volum der Gase direct proportional der Temperatur ist (vergl. S. 72).

Analyse der Luft. Um den Gehalt an Feuchtigkeit in der Atmosphäre zu bestimmen, bedient man sich entweder der sogenannten Feuchtigkeitsmesser, Hygrometer, von denen das Daniell'sche und August'sche (worüber in Lehrbüchern der Physik nachzuschlagen ist) die bekanntesten sind, oder man bestimmt den Wasserdampf der Luft gewichtsanalytisch gleichzeitig mit dem Gehalte an Kohlensäureanhydrid. Zu diesem Behufe saugt man ein grösseres, dem Volum nach genau bekanntes Quantum Luft — 50 bis 100 Liter — vermittelst eines Aspirators (*V*) durch ein System U-förmiger Röhren, von denen *A*, *B*, *E* und *F* mit Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, oder mit geschmolzenem Chlorcalcium, *C* und *D* aber mit Bimssteinstücken, die mit starker Kalilauge imprägnirt sind, gefüllt werden (Fig. 102). Die beiden Röhren *A* und *B* werden zusammen gewogen, ebenso *C*, *D* und *E*. Das Rohr *F* dient nur, um den aus dem Aspirator diffundirenden Wasserdampf abzuhalten.

Füllt man das seinem Inhalte nach genau bekannte Gefäss *V* mit Wasser und lässt dasselbe durch Oeffnen des Hahnes *r* langsam ausfliessen, so wird ein dem ausfliessenden Wasser gleiches Volum Luft durch die gewogenen Röhren gesogen. Die Gewichtszunahme von *A* und *B* entspricht dann nach Beendigung des Versuches der Menge des Wassers, welche in dem durchgesogenen Luft-

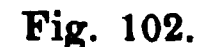
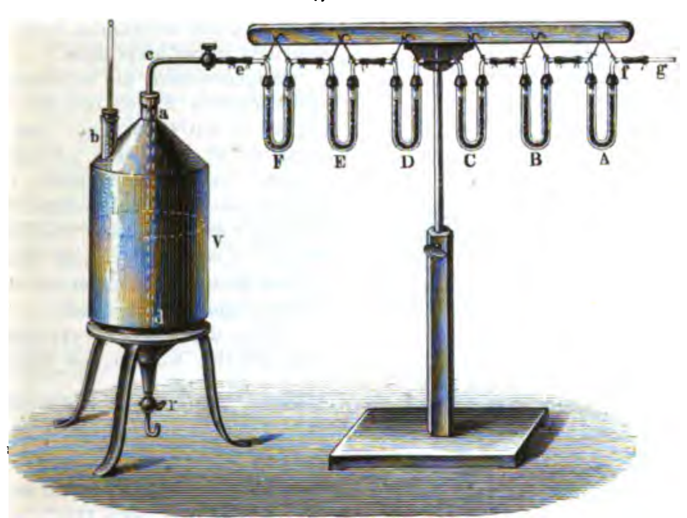


Fig. 102.



volum enthalten war, die Gewichtszunahme von *C*, *D* und *E* dem Gehalte an Kohlensäureanhydrid. Das durch die Apparate hindurch gesogene Luftvolum ist alsdann noch auf Normaltemperatur: 0°, und auf Normalbarometerstand: 760 mm, zu reduciren (vergl. oben).

Der Kohlensäuregehalt der Luft kann auch leicht auf maassanalytischem Wege ermittelt werden, indem man, nach **Pettenkofer**, eine grössere, dem Volum nach bekannte Menge Luft durch ein abgemessenes Quantum Barytwasser von bekanntem Gehalte hindurch leitet, das unverändert gebliebene Baryumhydroxyd, nachdem das gebildete Baryumcarbonat sich abgesetzt hat, mit titrirter Oxalsäurelösung ermittelt, und dann aus der Differenz die Menge des Kohlensäureanhydrids berechnet.

An titrirten Lösungen sind hierzu erforderlich das auf S. 143 beschriebene Barytwasser und die gegen dasselbe eingestellte Oxalsäurelösung. Behufs Ausführung der Bestimmung bringt man in ein circa 1 m langes, horizontal aufgestelltes Rohr (Fig. 103, a. f. S.) aus der Barytwasserbürette 100 ccm titrirten Barytwassers und saugt durch dasselbe mittelst eines, seinem Inhalte nach genau bekannten, an der zweiten Waschflasche angebrachten Aspirators einen langsamen Luftstrom (50 bis 60 Liter) hindurch. Als Aspirator kann ein mit Wasser gefüllter Gasometer, dessen Inhalt man langsam ausfliessen lässt, Verwendung finden. Die beiden Waschflaschen enthalten ebenfalls Barytwasser, um zu controliren, ob alle Kohlensäure in dem Horizontalrohr absorbirt ist. Nach beendetem Hindurchleiten giesst man das Barytwasser in einen hohen, gut verschliessbaren Cylinder, lässt das gebildete Baryumcarbonat absetzen, hebt vorsichtig mit der Pipette 50 ccm des vollkommen geklärten Barytwassers ab und

titrirt es nach dem Hinzufügen von etwas Rosolsäure in einer Kochflasche schnell mit Oxalsäurelösung zurück. Aus der Menge Oxalsäurelösung, welche jetzt weniger gebraucht wird, als bei der Titration des ursprünglichen Barytwassers, lässt sich leicht die durch das vorhanden gewesene Kohlensäureanhydrid ausgeschiedene Menge von Baryumhydroxyd, und hieraus das Kohlensäureanhydrid selbst berechnen.

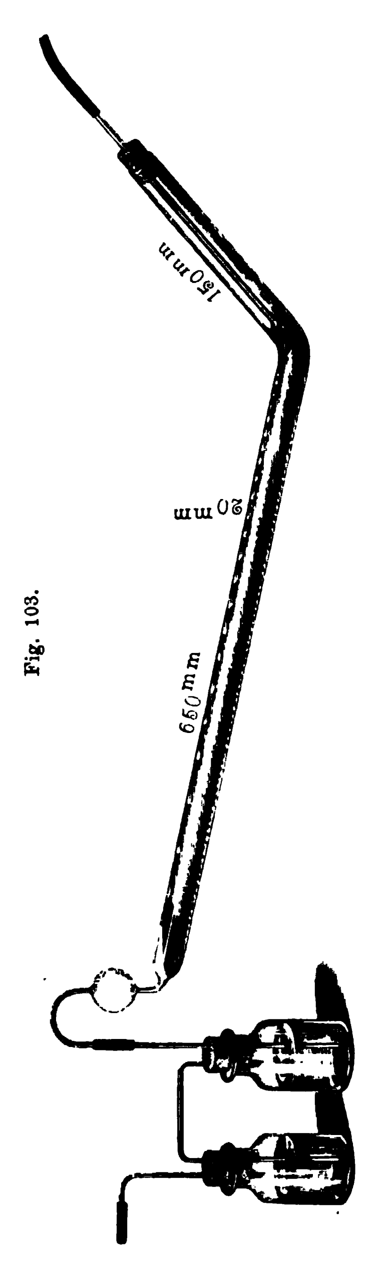


Fig. 103.

Angenommen, die Oxalsäurelösung enthalte, wie S. 145 erörtert, 8,981 g $CH^2O^4 + 2H^2O$ im Liter, und es entsprächen 10 ccm davon 9,8 ccm Barytwasser. Angewendet seien 100 ccm Barytwasser; hindurchgeleitet 50 Liter Luft; zur Rücktitration, nach dem Absetzen, 50 ccm Barytwasser genommen und zur Neutralisation hiervon 30,32 ccm Oxalsäurelösung verbraucht.

Wäre durch das Barytwasser keine Luft geleitet worden, so hätten jene 50 ccm $\frac{50 \times 10}{9,8}$ ccm = 51,02 ccm Oxalsäurelösung zur Neutralisation gebraucht, es sind aber nur 30,32 ccm dazu nöthig gewesen, mithin muss eine: 51,02—30,32 = 20,7 ccm Oxalsäurelösung entsprechende Menge von Barytwasser durch Kohlensäureanhydrid in ausgeschiedenes Baryumcarbonat verwandelt sein, nämlich 20,286 ccm:

$$10 : 9,8 = 20,7 : x; \quad x = 20,286.$$

9,8 ccm Barytwasser enthalten aber (siehe S. 145) 0,1219 g $Ba(OH)^2$, jene 20,286 ccm werden also enthalten 0,2523 g:

$$9,8 : 0,1219 = 20,286 : x;$$
$$x = 0,2523.$$

Nach der Gleichung:

$Ba(OH)^2$	+	CO^2
Baryumhydroxyd		Kohlensäureanhydrid
171		44
= $BaCO^3$	+	H^2O
Baryumcarbonat		Wasser

entsprechen 171 g Baryumhydroxyd 44 g Kohlensäureanhydrid, jenen 0,2523 g werden also 0,0649 g entsprechen:

$$171 : 44 = 0,2523 : x; \quad x = 0,0649.$$

50 Liter Luft enthalten somit $2 \times 0{,}0649 = 0{,}1298$ g Kohlensäureanhydrid, da nur die Hälfte der ursprünglich angewendeten 100 ccm Barytwasser zur Titration gebracht war.

Das Volum von 50 Liter Luft ist schliesslich noch auf Normalbarometerstand und Normaltemperatur nach der Formel:

$$V_1 = \frac{V\,(B - t)}{760\,(1 + 0{,}003665 \times T)},$$

worin V das gemessene Volum,

V_1 das bei Normalbarometerstand und 0^0 gesuchte Volum,

t die Tension des Wasserdampfes bei der obwaltenden Temperatur (siehe Seite 123),

T die Temperatur, B den Barometerstand und 0,003665 den Ausdehnungscoefficienten der Gase (s. S. 72)

bezeichnet, zu reduciren.

Angenommen, es seien die 50 Liter Luft bei 750 mm B. und bei 15^0 gemessen, so ergäbe sich das Volum bei 0^0 und 760 mm B. als:

$$\frac{50\,000\,(750 - 12{,}7)}{760\,(1 + 0{,}003665 \times 15)} = \frac{36\,865\,000}{801{,}78} = 45978{,}9 \text{ ccm}.$$

45978,9 ccm Luft bei 0^0 und 760 mm B. enthalten somit 0,1298 g Kohlensäureanhydrid.

Um nun die gefundene Gewichtsmenge an Kohlensäureanhydrid dem Volumen nach auszudrücken, ist zu berücksichtigen, dass 1000 ccm Kohlensäureanhydrid bei 0^0 und 760 mm B. 1,9712 g wiegen:

$$1{,}9712 : 1000 = 0{,}1298 : x; \qquad x = 65{,}8 \text{ ccm}.$$

45978,9 ccm Luft enthalten somit bei 0^0 und 760 mm B. 65,8 ccm Kohlensäureanhydrid, oder 10 000 ccm Luft enthalten 14,31 ccm.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren der maassanalytischen Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure, welches stets geraume Zeit in Anspruch nimmt, kann häufig auch in folgender Weise abgekürzt werden: Man fülle eine fünf bis zehn Liter fassende, dem Inhalte nach genau bekannte, enghalsige, trockene Flasche derartig mit der zu untersuchenden Luft, dass man letztere mittelst eines reinen Blasebalges, welcher durch ein gläsernes Ansatzrohr bis auf den Boden der Flasche reicht, einige Minuten lang in dieselbe einbläst. Hierauf lasse man 50 ccm titrirten Barytwassers (s. oben) aus einem Maasskolben (50 ccm fassend) in die mit Luft gefüllte Flasche einfliessen, verschliesse sodann letztere gut mit einem Stopfen und schwenke dieselbe dann wiederholt derartig um, dass sich das Barytwasser auf der Wand der Flasche verbreitet. Nach etwa einer halben Stunde giesst man das Barytwasser in den Maasskolben zurück, lasse das gebildete Baryumcarbonat nach dem Verschliessen absetzen, hebe hierauf mittelst einer Pipette 25 ccm des vollkommen geklärten Barytwassers ab und bestimme dessen Gehalt von Neuem durch Titration mittelst Oxalsäurelösung. Aus der Menge der Oxalsäurelösung, welche jetzt weniger gebraucht wird, als bei der Titration des ursprünglichen Barytwassers, lässt sich dann leicht nach vorstehenden Angaben die Menge Kohlensäureanhydrid ermitteln, welche in dem angewendeten Luftvolume enthalten war.

Um das Volumverhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der atmosphärischen Luft zu ermitteln, bedient man sich des in Fig. 104 (a. f. S.) abgebildeten, genau kalibrirten Hofmann'schen Eudiometers, in welches man eine gewisse, dem Volum nach genau gemessene Menge Luft bringt. Hierzu fügt man etwas mehr als die Hälfte davon an Wasserstoffgas, liest wieder das Volum genau

ab und lässt dann den elektrischen Funken durchschlagen. Da sich hierbei der Sauerstoff mit seinem doppelten Volume Wasserstoff zu Wasser verbindet, so muss der dritte Theil der beobachteten Volumverminderung dem Volume

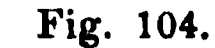
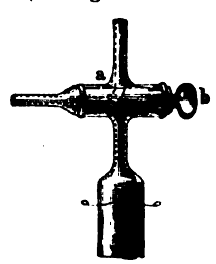


Fig. 104.



Fig. 105.



des Sauerstoffs entsprechen. Zu diesem Behufe wird der Apparat zunächst mit luftfreiem Quecksilber vollkommen gefüllt, sodann der unten befindliche Abflusshahn geöffnet und mittelst des ausfliessenden Quecksilbers durch den ebenfalls geöffneten oberen Hahn ein gewisses, von Feuchtigkeit und Kohlensäureanhydrid zuvor befreites Volum Luft eingesogen.

Sobald 15 bis 20 ccm Luft eingetreten sind, schliesst man sowohl den Abflusshahn, als auch den oberen, mit einer seitlichen Bohrung versehenen Hahn (Fig. 105). Durch die Spitze *a* lässt man alsdann getrocknetes Wasserstoffgas eintreten und selbiges einige Zeit durch die seitliche Oeffnung des Hahnes nach oben wieder austreten, um alle in dem verbindenden Kautschukschlauche und dem Hahne selbst befindliche Luft auszutreiben. Ist dies geschehen, so lässt man durch halbe Drehung des Hahnes das Gas in das Eudiometer eintreten (etwas mehr als die Hälfte des Luftvolums), und zwar unter gleichzeitigem Ablassen von Quecksilber aus dem unteren Hahne, schliesst hierauf beide Hähne und bringt durch Ablassen oder Zugiessen von Quecksilber das Niveau in beiden Schenkeln auf gleiche Höhe. Ehe man die Verpuffung vornimmt, ist der auf dem Gasgemische lastende Druck zu vermindern, um den dabei verursachten Stoss möglichst abzuschwächen. Zu diesem Behufe verschliesst man den offenen Schenkel des Eudiometers luftdicht mit einem Stopfen und vermindert den Druck durch Ablassen von Quecksilber. Nach vollzogener Verpuffung durch den elektrischen Funken, welchen man durch die unterhalb des oberen Hahnes eingeschmolzenen Platindrähte schlagen lässt, und vollständiger Abkühlung wird der Stopfen vorsichtig entfernt und durch Eingiessen von Quecksilber in den offenen Schenkel das Niveau auf beiden Seiten genau ins Gleichgewicht gebracht. Aus der Volumverminderung ist dann leicht die Menge des Sauerstoffs zu berechnen.

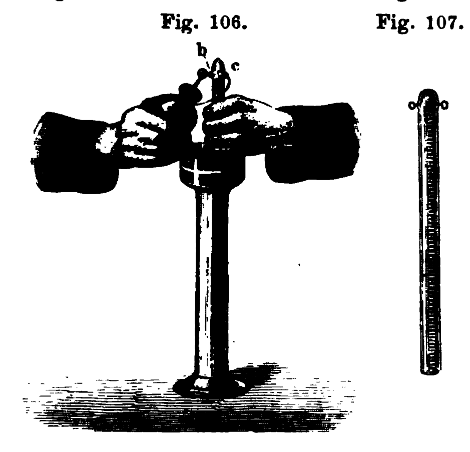
Angenommen, man habe zu 20 ccm Luft 15 ccm Wasserstoff hinzutreten lassen, nach dem Verpuffen seien 22,7 ccm geblieben, so sind also 35 — 22,7 = 12,3 ccm des ursprünglichen Volums in Wasser verwandelt worden. Da aber das Wasser durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff

entsteht, so waren in jenen verschwundenen 12,3 ccm des Gasgemisches 8,2 ccm Wasserstoff und 4,1 ccm Sauerstoff. Es müssen also in jenen 20 ccm Luft 4,1 ccm Sauerstoff und 20 — 4,1 = 15,9 ccm Stickstoff enthalten gewesen sein.

Bei genauen Bestimmungen sind die abgelesenen Volume auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren und ist auch die Tension des gebildeten Wasserdampfes zu berücksichtigen (S. 123).

Die Verpuffung von Luft und Wasserstoff kann auch in dem durch Fig. 106 und Fig. 107 illustrirten Eudiometer vorgenommen werden, in welchem die betreffenden Volume erst dann abzulesen sind, nachdem das Eudiometer in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder so weit eingetaucht ist, dass das Quecksilber aussen und innen gleich hoch steht.

Fig. 106. Fig. 107.



Auch durch Einbringen von feuchtem Phosphor oder von alkalischer Pyrogallussäurelösung in ein über Quecksilber abgesperrtes, gemessenes Volum Luft, lässt sich der Sauerstoff leicht aus letzterer entfernen, und auf diese Weise das Volum des zurückbleibenden Stickstoffs, nach Reduction desselben, ebenso wie des ursprünglichen Luftvolums auf Normaldruck und Normaltemperatur, und nach Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, ermitteln. Das zu letzterem Versuche verwendete Luftvolum ist zuvor dadurch von Kohlensäureanhydrid zu befreien, dass man dasselbe einige Zeit mit einer Kugel von Aetzkali, die man mittelst eines langen Platindrahtes einführt, einige Zeit lang in Berührung lässt.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in fünf verschiedenen Verhältnissen:

N^2O: Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd,
NO: Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd,
N^2O^3: Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd,
NO^2 u. N^2O^4: Untersalpetersäure oder Stickstofftetroxyd,
N^2O^5: Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd.

Von diesen Oxyden leiten sich drei Säuren ab:

HNO: Untersalpetrige Säure,
HNO^2: Salpetrige Säure,
HNO^3: Salpetersäure.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs lassen sich bei der geringen Affinität desselben nur schwierig direct darstellen. Kleine Mengen

von Untersalpetersäure entstehen bei dem Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein trockenes Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff, kleine Mengen von Salpetersäure, wenn das Gasgemisch feucht ist. Dagegen lassen sich diese Verbindungen leicht auf indirectem Wege, besonders aus der Salpetersäure darstellen, welche daher als das Ausgangsmaterial für alle Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs dient.

Salpetersäure: HNO^3.

Moleculargewicht: 63.

(In 100 Thln., H: 1,58, N: 22,22, O: 76,2 oder N^2O^5: 85,71, H^2O: 14,29.)

Geschichtliches. Die Salpetersäure wurde bereits im 8. Jahrhundert von Geber durch Destillation von Salpeter mit Alaun oder mit Kupfervitriol bereitet, eine Darstellungsmethode, welche bis in das 17. Jahrhundert, wo Glauber die Bereitung derselben aus Salpeter und Schwefelsäure gelehrt haben soll, Anwendung fand. Ihre Zusammensetzung und Constitution ist erst durch die Untersuchungen von Lavoisier: 1776, und Cavendish: 1784, aufgeklärt worden.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich die Salpetersäure in der Natur nicht, dagegen kommt sie sehr verbreitet vor in Verbindung mit Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium und Magnesium.

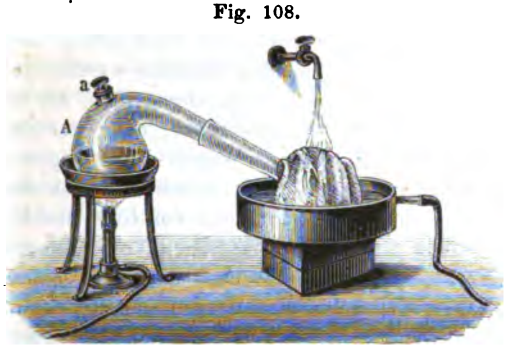
Bildung. Wie bereits erwähnt, entsteht Salpetersäure, wenn man elektrische Funken durch ein feuchtes Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff schlagen lässt. Die Ausbeute wird erhöht durch die Anwesenheit einer starken Base, z. B. des Kalihydrats, welche die gebildete Salpetersäure zu einem salpetersauren Salze bindet. Ein ähnlicher Process vollzieht sich in der Luft durch die elektrischen Entladungen. Auch bei der Verpuffung von Knallgas in der Luft, sowie beim Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff, unter Zuleitung von Luft, entstehen kleine Mengen von Salpetersäure. Ja sogar bei jeder Verbrennung, bei jeder Oxydation, welche sich in der Atmosphäre vollzieht, wird Ammoniumnitrit gebildet, welches unter der Einwirkung von Ozon allmälig in Ammoniumnitrat übergeführt wird. Noch leichter als der freie Stickstoff wird der Stickstoff des Ammoniaks in salpetrige Säure und Salpetersäure übergeführt, und zwar durch den Einfluss elektrischer Entladungen, durch die Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs, sowie durch Oxydation bei Gegenwart basischer Verbindungen. Auf letzterem Processe beruht die Bildung salpetersaurer Salze durch Fäulniss stickstoffhaltiger, organischer Stoffe bei Gegenwart von starken Basen; das hierbei zunächst gebildete Ammoniak wird unter diesen Bedingungen zu Salpetersäure oxydirt, welche von den vorhandenen Basen zu salpetersaurem Salz gebunden wird. (Salpeterplantagen.)

Darstellung. Die reine Salpetersäure, HNO^3, oder das sogenannte **Salpetersäurehydrat** wird erhalten durch Destillation von 12 Thln. vollständig getrockneten, reinen Kaliumnitrats mit 13 Thln. concentrirtester Schwefelsäure in dem durch Fig. 108 veranschaulichten Apparate:

KNO^3	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3
Kaliumnitrat		Schwefelsäure		Saures Kaliumsulfat		Salpetersäure

Die auf diese Weise erhaltene Salpetersäure enthält noch Untersalpetersäure, welche durch weitere Zersetzung der Salpetersäure entsteht, sowie kleine Mengen

Fig. 108.



von Wasser (5 bis 6 Proc.). Will man die Säure davon befreien, so destillirt man dieselbe nochmals bei möglichst niedriger Temperatur, nachdem man sie zuvor mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt hat, und leitet schliesslich durch das auf 30 bis 40° erwärmte Destillat einen trockenen Luftstrom bis zur vollständigen Entfärbung. Da die Beimengung kleiner Quantitäten von Wasser und von Untersalpetersäure die praktische Verwendung der nach obigen Angaben erhaltenen, sehr concentrirten Salpetersäure kaum beeinträchtigt, so pflegt man dieselbe in dieser Gestalt direct für die Praxis zu verwenden und nur für rein wissenschaftliche Zwecke noch obige Reinigungs- und Concentrationsmethode zur Anwendung zu bringen. Sollte die erhaltene Salpetersäure kleine Mengen von Chlor und Schwefelsäure enthalten, so ist dieselbe einer nochmaligen Rectification zu unterwerfen, bei der die ersten Antheile des Destillates und der Destillationsrückstand zu verwerfen sind.

Eigenschaften. Die reine, vollkommen wasserfreie Salpetersäure, das Salpetersäurehydrat, ist eine farblose, an der Luft rauchende, stark ätzende, begierig Wasser anziehende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,55 bei 15°. Sie siedet bei 86° und wird bei — 40° bis 50° fest. Bei der Destillation, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte, erleidet die Salpetersäure eine theilweise Zersetzung:

$2HNO^3$	=	$2NO^2$	+	H^2O	+	O
Salpetersäure		Untersalpetersäure		Wasser		Sauerstoff;

in Folge dessen nimmt sie eine mehr oder minder gelbrothe Farbe an. Diese leichte Zersetzbarkeit der Salpetersäure in Sauerstoff und niedere

Oxydationsstufen des Stickstoffs macht dieselbe zu einem der kräftigsten Oxydationsmittel. Bringt man daher leicht oxydirbare Körper mit Salpetersäure zusammen, so tritt häufig schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen eine energische Einwirkung ein, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt und in Folge dessen in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs zerfällt, welche sich meist durch Entwickelung rother Dämpfe bemerkbar machen. Die Menge des hierbei abgegebenen Sauerstoffs ist abhängig von der Natur des zu oxydirenden Körpers, der Concentration der Säure und der Temperatur, so dass, je nach den obwaltenden Bedingungen, NO^2, N^2O^3, NO, N^2O, ja sogar Stickstoff und Ammoniak gebildet werden. Wasserstoff wird bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle nicht entwickelt. Von den Metallen werden nur Gold, Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium nicht angegriffen, die übrigen Metalle lösen sich entweder als salpetersaure Salze, oder werden in unlösliche Oxyde verwandelt (Zinn, Antimon). Wegen dieser Eigenschaft, gewisse Metalle zu lösen, andere dagegen nicht, bezeichnet man die Salpetersäure auch als Scheidewasser, — Scheidung von Gold und Silber —. Auch die Metalloide, sowie auch die organischen Verbindungen werden von der Salpetersäure angegriffen und je nach der Natur derselben, der Concentration der Säure, der dabei obwaltenden Temperatur und der Dauer der Einwirkung mehr oder minder tief greifend verändert. So werden z. B. gewisse organische Farbstoffe durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure zerstört und in Folge dessen entfärbt; andere Verbindungen, namentlich die stickstoffhaltigen Eiweisskörper, zu denen auch die menschliche und thierische Haut zählt, durch Bildung gelber Xanthoproteïnsäure intensiv gelb gefärbt. Wieder andere werden in der Weise verändert, dass ein Theil ihres Wasserstoffs als Wasser austritt, an Stelle desselben der Rest der Salpetersäure: NO^2, die sogenannte Nitrogruppe, eintritt und auf diese Weise Verbindungen entstehen, welche meist im hohen Maasse explosiv sind und als Nitroverbindungen bezeichnet werden (Nitroglycerin, Schiessbaumwolle etc.), z. B.:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C^6H^{10}O^5} + 3\,HNO^3 = 3\,H^2O + \underset{\text{Trinitrocellulose}}{C^6H^7(NO^2)^3O^5}$$

Die wasserfreie Salpetersäure zieht, wie bereits erwähnt, mit Begierde Wasser aus der Atmosphäre an; sie mischt sich mit demselben in allen Verhältnissen zu Flüssigkeiten, welche man als verdünnte Salpetersäure bezeichnet, und welche die Eigenschaften der concentrirten in entsprechend schwächerem Maasse besitzen (s. unten). Bei der Mischung der concentrirten Säure mit Wasser macht sich Entwickelung von Wärme und Contraction des Volums bemerkbar, namentlich wenn 1 Mol. der Säure mit 3 Mol. Wasser zusammenkommt. Unterwirft man eine verdünnte Salpetersäure der Destillation, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen, wie bei der Destillation der Haloidwasserstoffsäuren. Wird die mit wenig Wasser gemischte Säure destillirt, so geht zunächst stärkere Säure über

und wasserreichere bleibt zurück; unterwirft man dagegen eine mit viel Wasser verdünnte Säure der Destillation, so geht anfänglich fast reines Wasser über und eine stärkere Säure bleibt zurück. In beiden Fällen resultirt schliesslich eine bei 122⁰ siedende, 68 Proc. HNO^3 enthaltende Säure vom specif. Gewichte 1,414 bei 15⁰. Die bei 122⁰ überdestillirende wasserhaltige Salpetersäure ist keine einheitliche Verbindung, trotz ihres constanten Siedepunktes ist sie nur ein Gemisch der beiden Hydrate $HNO^3 + H^2O$ oder $NO(OH)^3$: Nitrosyltrihydrat, und $HNO^3 + 2H^2O$ oder $N(OH)^5$: Stickstoffpentahydrat. Erniedrigt man den Druck, so geht eine wasserreichere Säure über, wogegen umgekehrt bei Vermehrung des Luftdrucks eine stärkere Säure überdestillirt.

Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure, deren Salze als Nitrate bezeichnet werden. Dieselben entstehen durch Auflösen der Metalle, deren Oxyde, Hydroxyde oder kohlensauren Verbindungen in Salpetersäure. In Wasser sind die Nitrate, mit Ausnahme einiger basischer Salze, leicht löslich, einige sind sogar zerfliesslich.

Durch Glühen werden die Nitrate ausnahmslos zersetzt, und zwar werden die der Alkalimetalle zunächst in Sauerstoff und Nitrit:

KNO^3	=	O	+	KNO^2
Kaliumnitrat		Sauerstoff		Kaliumnitrit,

die der alkalischen Erdmetalle und der Metalle in Oxyde, unter Entwickelung rother Dämpfe, zerlegt:

$Ba(NO^3)^2$	=	BaO	+	$2NO^2$	+	O
Baryumnitrat		Baryumoxyd		Untersalpetersäure		Sauerstoff

Bei höherer Temperatur wirken die Nitrate daher ebenfalls als Oxydationsmittel; z. B. Kohle, viele organische Verbindungen, Schwefel, manche Metalle etc. verpuffen heftig, wenn sie mit Nitraten erhitzt werden.

Erkennung. Die Erkennung der freien, nicht zu verdünnten Salpetersäure lässt sich durch Erwärmen mit etwas Kupfer bewirken; letzteres löst sich darin mit blauer Farbe, unter Entwickelung braunrother Dämpfe auf, die besonders bemerkbar sind, wenn man von oben in das Reagensglas gegen einen weissen Hintergrund sieht. Nitrate, mit schwefelsaurem Kupfer trocken gemischt, und das Gemisch im Reagensglase erhitzt, oder die concentrirte Lösung eines Nitrats mit Schwefelsäure und Kupfer erwärmt, zeigen dieselbe Erscheinung. Die Gegenwart von freier Salpetersäure lässt sich auch durch Verdunsten der hierauf zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Faden Seide oder Wolle darthun; letztere färben sich bei genügender Concentration in Folge der Bildung von Xanthoproteïnsäure gelb, namentlich nach darauf folgender Befeuchtung mit Ammoniak. Wird ferner eine freie Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit, nach Zusatz von etwas Zucker, in einer Retorte der Destillation unterworfen, so treten rothbraune Dämpfe auf, wenn die Destillation bis nahe zur Trockne fortgesetzt wird.

Um ferner Salpetersäure oder ein Nitrat nachzuweisen, versetzt man die zu prüfende Lösung zunächst mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, überschichtet hierauf die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung, welche man zu diesem Zwecke an der Wand des Reagensglases derartig herabfliessen lässt, dass zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit an der Berührungsfläche der beiden Schichten eine braune Zone, veranlasst durch eine Verbindung von Eisenvitriol mit Stickoxyd: NO, welches durch theilweise Oxydation des Eisenoxydulsalzes zu Eisenoxydsalz gebildet wird:

$$6\,FeSO^4 + 2\,HNO^3 + 3\,H^2SO^4 = 3\,Fe^2(SO^4)^3 + 2\,NO + 4\,H^2O$$

Ferrosulfat, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ferrisulfat, Stickoxyd, Wasser

Weitere, äusserst empfindliche Reactionen auf Salpetersäure und salpetersaure Salze sind folgende: Die salpetersaure oder nitrathaltige Lösung mit etwas reiner Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Indigolösung (siehe S. 133) versetzt und auf 90° bis 100° erhitzt, bewirkt ein Verschwinden der Blaufärbung.

Mischt man in einem Reagensglase oder in einem Porcellanschälchen die zu prüfende Lösung mit einem gleichen Volum Brucinlösung (1 Thl. Brucin, 5 Thle. verdünnter Schwefelsäure, 500 Thle. Wasser) und schichtet dann, wie oben beschrieben, die Flüssigkeit mit chemisch reiner Schwefelsäure, so macht sich an der Berührungsfläche eine schön rothe Zone bemerkbar.

Eine verdünnte Anilinlösung (20 Tropfen Anilin, 10,0 verdünnter Schwefelsäure und 90,0 Wasser) bewirkt, in gleicher Weise angewendet, eine rosenroth bis braunroth gefärbte Zone.

Ebenso ruft eine Lösung von Diphenylamin (1,0 Diphenylamin durch gelindes Erwärmen in 100,0 concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst) bei analoger Verwendung eine sehr haltbare, blaue Zone hervor, welche nach einiger Zeit noch an Intensität zunimmt.

Erwärmt man eine Flüssigkeit, welche Spuren von Salpetersäure oder Nitraten enthält, mit etwas reinem geraspeltem Zink, so wird eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure bewirkt, welche nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters leicht erkannt werden kann.

Alle in Vorstehendem angeführten Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure dienen, werden auch von der salpetrigen Säure hervorgerufen, so dass man sich stets zuvor von der Abwesenheit der letzteren zu überzeugen hat (s. dort).

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen. Es mögen hier nur zwei Methoden näher erläutert werden.

1) Bestimmung durch Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak. Diese Methode basirt auf der Fähigkeit des nascirenden Wasser-

stoffs, Salpetersäure, namentlich in alkalischer Lösung, zunächst zu Stickstoff zu reduciren und diesen dann im Entstehungsmomente in Ammoniak zu verwandeln. Zu diesem Behufe bringt man in den Kolben *a* des auf S. 269 beschriebenen Apparates auf etwa 0,5 g des zu bestimmenden salpetersauren Salzes 4 g reiner Eisenfeile, 8 bis 10 g reiner Zinkfeile, 10 g salpetersäurefreies Kalihydrat in erbsengrossen Stücken und 50 bis 60 ccm Alkohol von 0,825 specif. Gewicht = 93 Vol.-Proc., sowie in die Kolben *b* und *c* je 1 g Salzsäure mit etwas Wasser verdünnt. Nach dem Zusammenfügen des Apparates lässt man die Einwirkung sich erst 12 Stunden lang in der Kälte vollziehen, destillirt alsdann den Alkohol ab und erhitzt schliesslich, um die letzten Spuren von Ammoniak auszutreiben, vorsichtig soweit, bis sich Wasserdämpfe im Entwickelungsrohre zeigen. Die letzten Spuren von Ammoniak lassen sich aus dem Destillationsrückstande auch in der Weise entfernen, dass man den Stopfen des Destillationskolbens öffnet, schnell 10 bis 20 g eines Gemisches aus Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen eingiesst, und nach dem Umschütteln dann nochmals bis zur Trockne destillirt. Die in den Kolben *b* und *c* enthaltenen Chlorammoniumlösungen sind hierauf im Wasserbade durch Eindampfen zunächst von Alkohol zu befreien, sodann mit Platinchlorid im Ueberschusse zu versetzen und das gebildete Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid oder als Platin zu wägen (siehe S. 269). Die Berechnung der Salpetersäure aus dem ermittelten Ammoniumplatinchlorid resp. Platin geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(443,5)}{(NH^4)^2PtCl^6} : \underset{(108)}{N^2O^5} = \text{gef. Menge } (NH^4)^2PtCl^6 : x,$$

oder

$$\underset{(194,5)}{Pt} : \underset{(108)}{N^2O^5} = \text{gef. Menge Pt} : x.$$

An Stelle der in den Kolben *b* und *c* vorgelegten verdünnten Salzsäure kann man auch auf 0,5 g salpetersauren Salzes 20 ccm titrirter Schwefelsäure anwenden, alsdann nach Beendigung der Operation die durch das gebildete Ammoniak nicht gesättigte Schwefelsäure mit Barytwasser zurücktitriren, und aus der so ermittelten wirklich gesättigten Schwefelsäure (s. S. 271) direct die Salpetersäure berechnen:

$$\underset{(98)}{H^2SO^4} : \underset{(108)}{N^2O^5} = \text{die durch } NH^3 \text{ gesättigte } H^2SO^4 : x.$$

Wendet man an Stelle der titrirten Schwefelsäure Normal-Salzsäure (20 ccm) und zur Rücktitration Normalkalilauge an, so ist die Menge der Salpetersäure aus der Menge der durch das gebildete Ammoniak gesättigten Salzsäure nach folgendem Ansatze zu berechnen:

$$2\,HCl : N^2O^5 = \text{die durch } NH^3 \text{ gesättigte HCl} : x.$$

2) Nach Pelouze und Fresenius, beruhend auf der Umwandlung von Eisenchlorür in Eisenchlorid durch salpetersaures Salz, bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, und Rücktitration des unzersetzt gebliebenen Eisenchlorürs. Die Ausführung dieser Bestimmungsmethode geschieht in folgender Weise: In eine tubulirte etwa 200 ccm fassende, mit dem Halse etwas schräg nach oben gerichtete Retorte, bringt man etwa 1,5 g feinen Claviendrahts (genau abgewogen) und 30 bis 40 ccm reiner rauchender Salzsäure. Durch den Tubus der Retorte leitet man alsdann durch ein in den verschliessenden Stopfen eingefügtes Röhrchen Wasserstoff oder besser Kohlensäure in die Retorte, und verbindet den Hals derselben mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre, um ein Zuströmen von Luft zu verhindern. Hierauf wird die Retorte

gelinde bis zur Lösung des Eisendrahtes erwärmt, ohne jedoch den Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Nach dem vollständigen Wiedererkalten der erhaltenen Eisenchlorürlösung in jenem Gasstrome, bringt man das zu untersuchende salpetersaure Salz, dessen Gehalt an Salpetersäure nicht mehr als 0,2 g betragen darf, in einem kleinen Röhrchen durch den Tubus in den Bauch der Retorte, verschliesst denselben schnell wieder, erhitzt zunächst ¼ Stunde die Mischung im Wasserbade, alsdann auf directer Flamme bis zum Kochen der Flüssigkeit und setzt letzteres so lange fort, bis die durch das gebildete Stickoxyd anfangs dunkel gefärbte Flüssigkeit die gelbe Farbe des Eisenchlorids angenommen hat. Man lässt darauf unter beständigem Durchleiten des Gasstromes erkalten, verdünnt mit vielem Wasser und bestimmt das unverändert gebliebene Eisenchlorür mit zuvor eingestellter Chamäleonlösung, wie S. 217 u. f. angegeben. Bei dem Titriren von Eisenoxydulsalz mit Chamäleon in einer Salzsäure enthaltenden Lösung muss man vor dem Zufliessenlassen der letzten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung einige Minuten warten, um das durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Kaliumpermanganat frei werdende Chlor erst auf das noch vorhandene Eisenchlorür wirken zu lassen, und erst dann langsam bis zur bleibenden Rothfärbung titriren. Die schädliche Einwirkung der Salzsäure auf das zur Titration verwendete Kaliumpermanganat wird beseitigt, wenn man der mit Wasser verdünnten Eisenlösung vor der Titration 30 ccm Mangansulfatlösung (1 : 5) zufügt.

Besser als mit Chamäleon geschieht die Titration mit Zinnchlorür, indem man nicht das unzersetzt gebliebene Eisenchlorür, sondern das gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorürlösung (s. Bestimmung des Eisens) direct bestimmt.

In letzterem Falle wird es sich empfehlen, an Stelle der Retorte eine Kochflasche, welche mit einem zweifach durchbohrten Korke verschlossen ist, anzuwenden. Die eine Bohrung enthält ein rechtwinkelig gebogenes, bis zum Boden der Kochflasche reichendes Rohr, die zweite Bohrung ein ebenfalls rechtwinkeliges, unten abgeschrägtes, jedoch nur bis durch den Kork hindurchreichendes Rohr, dessen freies Ende entweder in Wasser taucht oder mit einem etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Rohre verbunden ist. Durch die erste der beiden Röhren wird während der ganzen Operation Kohlensäure eingeleitet. Ist nach dem Eintragen des zu bestimmenden salpetersauren Salzes und allmäligem Erhitzen zum Sieden die reine Farbe des Eisenchlorids eingetreten, so nimmt man den Kork ab, spült die Röhren mit wenig Wasser nach und bestimmt das gebildete Eisenchlorid in der kochenden Flüssigkeit direct mit Zinnchlorür. Hierbei ist es natürlich überflüssig, den anzuwendenden Eisendraht genau zu wiegen.

Der Berechnung ist die Gleichung:

$6\,FeCl^2$	+	$2\,KNO^3$	+	$8\,HCl$	=	$3\,Fe^2Cl^6$	+	$2\,KCl$	+	$4\,H^2O$	+	$2\,NO$
Eisenchlorür		Kaliumnitrat		Chlorwasserstoff		Eisenchlorid		Chlorkalium		Wasser		Stickoxyd

zu Grunde zu legen, nach welcher 6 At. Eisen: Fe, 2 Mol. Salpetersäure: HNO^3, oder 1 Mol. Salpetersäureanhydrid: N^2O^5, entsprechen. Also

$$\underset{(336)}{6\,Fe} = \underset{(108)}{N^2O^5}$$

Angenommen, es sei 0,8 g nitrathaltiger Substanz auf 1,5 g metallischen Eisens angewandt und es sei durch Titration mit Chamäleon gefunden, dass 0,8 g Eisen nicht in Eisenchlorid verwandelt sind, so müssen 1,5 — 0,8 = 0,7 g Eisen durch die in 0,8 g Substanz vorhanden gewesene Salpetersäure oxydirt

sein. Es ergiebt sich mithin diese Menge von Salpetersäureanhydrid nach dem Ansatze:

$$336 : 108 = 0,7 : x; \quad x = 0,225 \ (N^2O^5)$$

0,8 g Substanz enthalten somit 0,225 g N^2O^5 = 28,1 Proc.

Wäre unter Zugrundelegung derselben Mengenverhältnisse das gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorür bestimmt worden und dabei gefunden, dass die demselben entsprechende Eisenmenge 0,7 g betragen habe, so ist ebenfalls anzusetzen wie oben:

$$336 : 108 = 0,7 : x; \quad x = 0,225 \ (N^2O^5).$$

Die Bestimmung der Salpetersäure im Kali- und Natronsalpeter wird später erörtert werden. Ueber die Salpetersäurebestimmungsmethode von Schlösing, nach welcher das durch Salzsäure und Eisenchlorür gebildete Stickoxyd durch Einwirkung von Wasser und Sauerstoff wieder in Salpetersäure übergeführt und letztere alsdann titrirt wird, sind die ausführlichen Lehrbücher der analytischen Chemie zu befragen.

Anwendung. Die concentrirte, wasserfreie Salpetersäure, das sogenannte Salpetersäurehydrat: HNO^3, dessen Bereitung oben beschrieben wurde, findet nur zu wissenschaftlichen Zwecken eine Anwendung, dagegen ist die mehr oder minder concentrirte wässerige Lösung desselben, welche im Allgemeinen schlechtweg als Salpetersäure bezeichnet wird, ein im Laboratorium, sowie in Künsten und Gewerben häufig benutzter Körper. Grosse Mengen von Salpetersäure werden verbraucht zur Darstellung aromatischer Nitroverbindungen, behufs Herstellung von Theerfarben, zur Gewinnung von Schiessbaumwolle, Collodiumwolle, Nitroglycerin, zur Darstellung der englischen Schwefelsäure, des Silber-, Kupfer-, Eisen-, Aluminiumnitrats etc.

Je nach der Concentration und der grösseren oder geringeren Reinheit unterscheidet man im Handel rohe Salpetersäure, chemisch reine Salpetersäure und rothe rauchende Salpetersäure.

I. Rohe Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum crudum.*

Die Darstellung der rohen Salpetersäure geschieht fabrikmässig durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Natriumnitrat (Chilisalpeter). Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Chilisalpeter ist in den verschiedenen Fabriken ein verschiedenes; auch die Concentration der zur Zersetzung angewendeten Schwefelsäure schwankt, je nach der Stärke der zu bereitenden Salpetersäure.

In den meisten Fällen wird zur Darstellung von roher Salpetersäure auf ein Molecül Natriumnitrat ein Molecül Schwefelsäure oder mehr angewendet, um dem entstehenden sauren Natriumsulfat eine mehr flüssige Consistenz zu geben:

$NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3
Natriumnitrat		Schwefelsäure		Saures		Salpetersäure
(85)		(98)		Natriumsulfat		

Die Operation selbst wird entweder in gusseisernen, cylindrischen oder trogähnlichen Gefässen, welche mit einer Sandsteinplatte verschlossen sind, oder in gusseisernen Kesseln, ähnlich den Destillirblasen, vorgenommen. Das Erhitzen geschieht durch directe Feuerung. Die entweichenden Dämpfe von Salpetersäure werden in eine Reihe thönerner, etwas Wasser enthaltender, zweihalsiger Ballons, welche durch Röhren mit einander verbunden sind (Bombonnes, s. S. 222) geleitet.

Ausser der Concentration der zur Zersetzung des Chilisalpeters angewendeten Schwefelsäure, wird natürlich auch die Menge des in den Bombonnes vorgelegten Wassers von Einfluss auf die Stärke der zu gewinnenden Salpetersäure sein.

Eigenschaften. Die rohe Salpetersäure des Handels oder das sogenannte Scheidewasser, ist eine mehr oder minder gelblich gefärbte, stark saure Flüssigkeit, welche entweder das specifische Gewicht 1,40 = 65 Proc. HNO^3 oder nur 1,33 = 52 Proc. HNO^3 besitzt. Die *Pharm. germ.*, *Ed. I.* liess eine Säure vom specifischen Gewichte 1,323 bis 1,331, entsprechend einem Gehalte von 50 bis 52 Proc. HNO^3, zur Anwendung kommen. Die rohe Salpetersäure enthält ausser kleinen Mengen sie gelb färbender Untersalpetersäure, stets etwas Salzsäure, Schwefelsäure, Eisen, bisweilen auch Natriumsulfat und Jodsäure, welche aus dem Chilisalpeter stammt.

Die gute Beschaffenheit der rohen Salpetersäure ergiebt sich aus dem specifischen Gewichte und der vollständigen Flüchtigkeit. Die Menge der Verunreinigungen lässt sich leicht durch die Stärke der unter „reine Salpetersäure“ angegebenen Reactionen bemessen.

II. Chemisch reine Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum purum.*

Die Darstellung der reinen Salpetersäure kann aus Salpeter oder durch Rectification der rohen Salpetersäure geschehen.

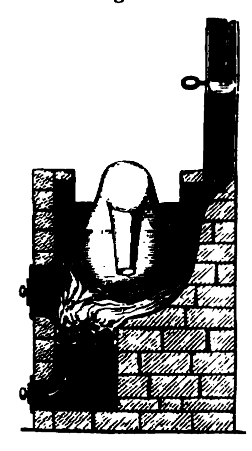
a) Darstellung aus Salpeter. In eine trockene, tubulirte Retorte schütte man 13 Thle. gereinigten, grob gepulverten Kaliumnitrats, giesse hierauf durch den Tubus der Retorte 15 Thle. englischer Schwefelsäure, und stelle die Retorte derartig in eine Sandcapelle, dass sich unter dem Boden eine 2 bis 3 cm hohe Sandschicht befindet, und der grösste Theil der Retorte von Sand umgeben ist (Fig. 109). Nachdem die Retorte mit einer Vorlage, welche sich an den Retortenhals möglichst anschliesst und in die dieselbe bis zur Wölbung hineinreicht, versehen ist, lässt man den Apparat zunächst so lange stehen, bis die Schwefelsäure den Salpeter gleichmässig durchzogen hat.

Die Destillation ist alsdann durch directes Feuer zu bewirken und die Vorlage durch eine geeignete Kühlvorrichtung — kaltes Wasser, welches auf ein dieselbe bedeckendes Tuch fliesst — genügend abzukühlen. In Folge der Verunreinigung des Kaliumnitrats durch Chlorkalium enthalten die ersten Antheile des Destillats stets etwas Salzsäure. Man hat daher, nachdem $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Theil Salpetersäure abdestillirt ist, die Vorlage abzunehmen, einige Tropfen der über-

gehenden Salpetersäure in etwas destillirtem Wasser aufzufangen, und mit Silbernitratlösung zu prüfen.

Macht sich keine Opalisirung mehr bemerkbar, so ist die überdestillirende Säure rein, und man legt daher eine neue, vorher etwas angewärmte Vorlage vor, anderenfalls ist vor dem Wechsel der Vorlage die Destillation bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaction fortzusetzen.

Fig. 109.



Die Destillation ist schliesslich bei etwas verstärktem Feuer so lange fortzusetzen, bis der Inhalt der Retorte ölartig fliesst. Handelt es sich nicht um Gewinnung sehr starker Salpetersäure, sondern nur um die der verdünnten, officinellen Säure, so kann man zur besseren Condensation der Dämpfe in die zweite Vorlage etwas Wasser bringen.

Der Vorgang bei der Destillation ist folgender:

α. KNO^3 + H^2SO^4
Kaliumnitrat (101) — Schwefelsäure (98)

= $KHSO^4$ + HNO^3
Saures Kaliumsulfat — Salpetersäure (63)

An Stelle des Kaliumnitrats kann auch Natriumnitrat zur Darstellung der Salpetersäure verwendet werden; zu diesem Zwecke erhitze man 8 Thle. desselben mit 10 Thln. englischer Schwefelsäure, welche man zuvor, um das Schäumen am Ende der Operation zu vermeiden, mit 1,5 Thln. Wasser verdünnt hat, in einem gleichen Apparate:

β. $NaNO^3$ + H^2SO^4 = $NaHSO^4$ + HNO^3
Natriumnitrat (85) — Schwefelsäure (98) — Saures Natriumsulfat — Salpetersäure (63)

Nach Gleichung α liefern 101 Thle. KNO^3 63 Thle. HNO^3, aus 13 Thln. KNO^3 müssten mithin, der Theorie nach, 8,1 Thle. HNO^3 erhalten werden:

$$101 : 63 = 13 : x; \quad x = 8,1.$$

In praxi wird jedoch die Menge des chlorfreien Destillats $6^1/_2$ bis 7 Thle. nicht übersteigen; letzteres wird durchschnittlich, vorausgesetzt, dass kein Wasser vorgelegt wurde, ein specifisches Gewicht von 1,5 = 93 Proc. HNO^3 besitzen. Nach der Verdünnung mit Wasser werden jene $6^1/_2$ bis 7 Thle. starker Säure 20 bis 22 Thle. 30 Proc. HNO^3 enthaltender, officineller Säure liefern.

8 Thle. $NaNO^3$ müssten theoretisch 5,93 Thle. HNO^3 liefern, jedoch werden auch hier wohl kaum mehr als 5 Thle. chlorfreien Destillats erzielt werden. Der in der Retorte verbliebene Destillationsrückstand ist, nachdem die Masse etwas abgekühlt ist, mit warmem Wasser zu versetzen, und in ein geeignetes Gefäss auszugiessen.

Ueber die Verdünnung der gewonnenen Salpetersäure und die Entfernung der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs aus derselben siehe unten.

b) **Darstellung durch Rectification der rohen Säure.** Zweckmässiger als das im Vorstehenden beschriebene Verfahren, ist die Darstellung reiner Salpetersäure durch Rectification der käuflichen rohen Säure. Man

wählt hierzu am geeignetsten eine Säure von mindestens 1,40 specifischem Gewicht, mit der man eine tubulirte Retorte $^{2}/_{3}$ anfüllt, und welche man dann in oben beschriebener Weise, durch Erhitzen in einer Sandcapelle, der Destillation unterwirft (Fig. 110). Auch hierbei wird in den ersten Antheilen des Destillates das Chlor, welches in der angewendeten rohen Säure als Salzsäure enthalten war, sich finden, und es wird somit erst dann die Vorlage zu wechseln sein, wenn die destillirende Säure nach dem Verdünnen mit Wasser Silberlösung durchaus nicht mehr trübt. Die Destillation ist hierauf so lange fortzusetzen, bis noch ungefähr $^{1}/_{8}$ bis $^{1}/_{10}$ der angewendeten rohen Säure in der Retorte befindlich ist, welche alsdann als rohe Säure Verwendung finden kann.


Fig. 110.



Im Anfange der Destillation geht nur Wasser mit sehr wenig Salpetersäure über, bis eine Säure von 1,42 specifischem Gewicht, entsprechend 68 Proc. HNO^3, in der Retorte erzeugt ist, die dann constant bei 122° übergeht.

Die auf die angegebene Weise dargestellte Salpetersäure, gleichgültig ob sie aus Salpeter oder aus roher Säure bereitet ist, enthält noch kleine Mengen von Untersalpetersäure, welche die Gelbfärbung derselben verursachen. Um dieselbe zu entfernen, verdünnt man die erhaltene starke Salpetersäure mit dem gleichen Gewichte destillirten Wassers, und erwärmt im Dampfbade, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und in dem darüber befindlichen Raume sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen. Nimmt man alsdann einige Cubikcentimeter der verdünnten Säure aus dem Kolben, in dem diese Operation des Erwärmens vorgenommen ist, heraus und versetzt dieselbe nach dem Erkalten mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muss sofort eine Rothfärbung der Säure eintreten, anderenfalls enthält die Säure noch niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Die Entfernung des Chlors aus der zu destillirenden rohen Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat und Rectification der durch Absetzenlassen geklärten Säure, ist als ein wenig praktisches Verfahren zu bezeichnen, da durch dasselbe diejenige Chlormenge, welche sich als Nitrosylchlorid in der Salpetersäure vorfindet, nicht beseitigt wird.

Die weitere Verdünnung der so gewonnenen Salpetersäure auf das gewünschte specifische Gewicht ist unter Berücksichtigung nachstehender Tabelle und den auf S. 225 gemachten Angaben leicht zu bewirken.

Eigenschaften. Die von der *Pharm. germ., Ed. II.* verlangte verdünnte reine Salpetersäure ist eine farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit, von ätzend saurem Geruche und Geschmacke. Sie besitzt ein specifisches Gewicht von 1,185, entsprechend einem Gehalte von 30 Proc. HNO^3 oder 25,71 Proc. N^2O^5. Sie ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufzubewahren.

Prüfung. Die weitere Reinheit der officinellen Salpetersäure ergiebt sich aus folgendem Verhalten:

Je eine Probe der mit 10 Thln. destillirten Wassers verdünnten Säure werde auf Zusatz von Silbernitratlösung (Salzsäure) und von Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), selbst auch bei längerem Stehen, nicht getrübt, auch durch verdünnte Schwefelcyankaliumlösung nicht geröthet (Eisen).

Metalle. Die mit der zehnfachen Wassermenge verdünnte Säure gebe nach dem Sättigen mit Schwefelwassstoff keine farbige Trübung, auch nicht nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak.

Jodsäure. Versetzt man die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Säure mit etwas Chloroform und dann tropfenweise mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, so darf nach dem jedesmaligen Umschütteln keine Rothfärbung des Chloroforms eintreten:

$$2\,HJO^3 + 5\,H^2S = 2\,J + 6\,H^2O + 5\,S.$$

Ein Ueberschuss an Schwefelwasserstoff ist sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls die Reaction verschwindet:

$$2\,J + H^2S = 2\,HJ + S.$$

Mit grösserer Sicherheit lässt sich die Prüfung auf Jodsäure ausführen, wenn man in die, wie oben verdünnte Salpetersäure eine sehr geringe Menge geraspelten Zinns oder Stanniol einträgt. Durch die gebildeten niederen Oxyde des Stickstoffs findet eine Reduction der Jodsäure und in Folge dessen eine Abscheidung von Jod statt, welches dann leicht durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu erkennen ist. (Vergl. auch Natriumnitrat).

Niedere Oxyde des Stickstoffs werden, wie oben erörtert, durch Kaliumpermanganatlösung ermittelt:

$$2\,NO^2 + N^2O^3 + K^2Mn^2O^8 + H^2O = 2\,KNO^3 + 2\,HNO^3 + 2\,MnO^2.$$

Arsen. Die Salpetersäure pflegt gewöhnlich frei von Arsen zu sein. Die Anwesenheit desselben ist eventuell nach den auf S. 191 und 192 angegebenen Reactionen zu entdecken, welche man jedoch erst ausführen kann, nachdem man aus 20 bis 30 g der fraglichen Säure durch Eindampfen mit 3 bis 4 g chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure in einer gut glasirten Porcellanschale oder besser Platinschale alle Salpetersäure verjagt hat, was an der Entwickelung weisser Dämpfe von Schwefelsäure zu erkennen ist.

Gehaltsbestimmung. Der Gehalt der officinellen Salpetersäure an HNO^3 kann durch Ermittelung des specifischen Gewichtes und durch Titration mit Normal-Kalilauge bestimmt werden. Nach der *Pharm. germ.*, *Ed. II.* sollen 3 g der Säure 14,3 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern. Da 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,056 g KOH, 0,063 g HNO^3 entspricht:

$$\underset{(56)}{KOH} + \underset{(63)}{HNO^3} = KNO^3 + H^2O,$$

so sättigen 14,3 ccm : 14,3 × 0,063 = 0,9009 g HNO^3; die angewendeten 3 g Säure würden unter diesen Umständen 0,9009 g HNO^3 oder 30,03 Proc. HNO^3 enthalten. Ueber die Details der Ausführung dieser Bestimmungsmethode siehe S. 229.

Specifisches Gewicht der wässerigen Salpetersäure verschiedener Concentration bei 15° C. nach J. Kolb.

Procente HNO^3	Specif. Gewicht bei 15°	Procente HNO^3	Specif. Gewicht bei 15°	Procente HNO^3	Specif. Gewicht bei 15°	Procente HNO^3	Specif. Gewicht bei 15°
100,00	1,530	80,96	1,463	59,59	1,372	39,00	1,244
99,84	1,530	80,00	1,460	58,88	1,368	37,95	1,237
99,72	1,530	79,00	1,456	58,00	1,363	36,00	1,225
99,52	1,529	77,66	1,451	57,00	1,358	35,00	1,218
97,89	1,523	76,00	1,445	56,10	1,353	33,86	1,211
97,00	1,520	75,00	1,442	55,00	1,346	32,00	1,198
96,00	1,516	74,01	1,438	54,00	1,341	31,00	1,192
95,27	1,514	73,00	1,435	53,81	1,339	30,00	1,185
94,00	1,509	72,39	1,432	53,00	1,335	29,00	1,179
93,01	1,506	71,24	1,429	52,33	1,331	28,00	1,172
92,00	1,503	69,96	1,423	50,99	1,323	27,00	1,166
91,00	1,499	69,20	1,419	49,97	1,317	25,71	1,157
90,00	1,495	68,00	1,414	49,00	1,312	23,00	1,138
89,56	1,494	67,00	1,410	48,00	1,304	20,00	1,120
88,00	1,488	66,00	1,405	47,18	1,298	17,47	1,105
87,45	1,486	65,07	1,400	46,64	1,295	15,00	1,089
86,17	1,482	64,00	1,395	45,00	1,284	13,00	1,077
85,00	1,478	63,59	1,393	43,53	1,274	11,41	1,067
84,00	1,474	62,00	1,386	42,00	1,264	7,22	1,045
83,00	1,470	61,21	1,381	41,00	1,257	4,00	1,022
82,00	1,467	60,00	1,374	40,00	1,251	2,00	1,010

Concentration der Salpetersäure nach Graden Baumé nach J. Kolb, bei 15° C.

Grade Baumé	Specif. Gewicht	Proc. HNO^3	Grade Baumé	Specif. Gewicht	Proc. HNO^3	Grade Baumé	Specif. Gewicht	Proc. HNO^3
1	1,007	1,5	18	1,143	23,6	35	1,321	50,7
2	1,014	2,6	19	1,152	24,9	36	1,334	52,9
3	1,022	4,0	20	1,161	26,3	37	1,346	55,0
4	1,029	5,1	21	1,171	27,8	38	1,359	57,3
5	1,036	6,3	22	1,180	29,2	39	1,372	59,6
6	1,044	7,6	23	1,190	30,7	40	1,384	61,7
7	1,052	9,0	24	1,199	32,1	41	1,398	64,5
8	1,060	10,2	25	1,210	33,8	42	1,412	67,5
9	1,067	11,4	26	1,221	35,5	43	1,426	70,6
10	1,075	12,7	27	1,231	37,0	44	1,440	74,4
11	1,083	14,0	28	1,242	38,6	45	1,454	78,4
12	1,091	15,3	29	1,252	40,2	46	1,470	83,0
13	1,100	16,8	30	1,261	41,5	47	1,485	87,1
14	1,108	18,0	31	1,275	43,5	48	1,501	92,6
15	1,116	19,4	32	1,286	45,0	49	1,516	96,0
16	1,125	20,8	33	1,298	47,1	49,5	1,524	98,0
17	1,134	22,2	34	1,309	48,6	49,9	1,530	100,0

III. Rothe rauchende Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum fumans.*

Die Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure geschieht durch Destillation von 2 Mol. salpetersaurem Salze mit 1 Mol. concentrirtester Schwefelsäure und Auffangen des Destillates in einer gut gekühlten Vorlage. Im Anfange geht die Destillation in der bei der Darstellung der reinen Salpetersäure beschriebenen Weise vor sich:

$2KNO^3$	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3	+	KNO^3,
Kaliumnitrat (202)		Schwefelsäure (98)		Saures Kaliumsulfat		Salpetersäure		Kaliumnitrat

oder

$2NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3	+	$NaNO^3$
Natriumnitrat (170)		Schwefelsäure (98)		Saures Natriumsulfat		Salpetersäure		Natriumnitrat

Ist die Salpetersäure unter Anwendung gelinder Erhitzung nahezu überdestillirt, so verstärkt man das Feuer und erzielt dadurch eine weitere Einwirkung des zunächst gebildeten sauren Sulfats auf das zweite Molecül Salpeter:

KNO^3	+	$KHSO^4$	=	K^2SO^4	+	HNO^3
Kaliumnitrat		Saures Kaliumsulfat		Kaliumsulfat		Salpetersäure
$NaNO^3$	+	$NaHSO^4$	=	Na^2SO^4	+	HNO^3
Natriumnitrat		Saures Natriumsulfat		Natriumsulfat		Salpetersäure

Letztere Einwirkung findet jedoch erst bei einer so hohen Temperatur statt, dass die gebildete Salpetersäure fast vollständig in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, so dass nur die Dämpfe letzterer Verbindung von der in der Vorlage befindlichen, anfänglich überdestillirten Salpetersäure absorbirt werden:

$$2HNO^3 = H^2O + O + 2NO^2.$$

In kleineren Quantitäten lässt sich die rothe rauchende Salpetersäure auch in folgender Weise bereiten: Man mischt 100 Thle. chlorfreien Salpeters mit $3\frac{1}{2}$ Thln. Stärkemehl, bringt das trockene Gemisch in eine tubulirte Retorte, welche nur $\frac{1}{3}$ davon angefüllt wird, giesst 100 Thle. Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht darauf, legt eine gut zu kühlende Vorlage (s. S. 283) vor und destillirt bei sehr gelinder Erwärmung.

Eigenschaften. Die rothe rauchende Salpetersäure ist zu betrachten als eine gesättigte Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Salpetersäure und sehr wenig Wasser. Sie ist eine rothbraune stark ätzende Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich rothbraune Dämpfe von Untersalpetersäure ausstösst. Durch

gelindes Erwärmen entweicht die Untersalpetersäure vollständig, und concentrirte Salpetersäure bleibt zurück. Die rothe rauchende Salpetersäure hat gewöhnlich ein specifisches Gewicht von 1,520 bis 1,525; sie erstarrt bei — 40° zu einer dunkelrothen Masse. Fügt man zu der rothen rauchenden Salpetersäure nach und nach Wasser zu, so nimmt sie unter Entwickelung rother Dämpfe zunächst eine grüne Farbe an: Lösung von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in Salpetersäure; bei weiterem Wasserzusatz wird sie erst rein blau gefärbt: Lösung von salpetriger Säure in Salpetersäure, um schliesslich entfärbt zu werden, indem endlich die gebildete salpetrige Säure grösstentheils, unter Entwickelung von Stickoxyd, zersetzt wird. Fügt man umgekehrt die rauchende Salpetersäure nach und nach zu dem Wasser zu, so treten die erwähnten Farbenerscheinungen in umgekehrter Reihenfolge: farblos, blau und endlich grün, auf. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, giebt die rothe rauchende Salpetersäure eine farblose, Nitrosulfonsäure: $SO^2\begin{cases}NO^2\\OH\end{cases}$ (Bleikammerkrystalle), enthaltende Flüssigkeit.

Die rothe rauchende Salpetersäure giebt mit noch grösserer Leichtigkeit Sauerstoff ab, als die gewöhnliche farblose Salpetersäure, so dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig oxydirend, bisweilen sogar unter Feuererscheinung, auf andere Körper einwirkt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der rothen rauchenden Salpetersäure ergiebt sich ausser durch die intensiv rothbraune Farbe, das specifische Gewicht (die *Pharm. germ.*, *Ed. II.* gestattet ein specifisches Gewicht von 1,45 bis 1,50) und die vollständige Flüchtigkeit, noch durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat und Baryumnitrat, deren Lösungen die im Verhältniss von 1 : 50 verdünnte Salpetersäure nur wenig trüben dürfen (Salzsäure — Schwefelsäure).

Normal-Salpetersäure. Als Normal-Salpetersäure bezeichnet man eine Flüssigkeit, welche im Liter 63 g HNO^3 enthält. Zur Darstellung derselben verdünne man 210 g Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 zum Liter und stelle diese Säure alsdann gegen Normal-Kalilauge derartig ein, dass 10 ccm Säure genau 10 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern (vergl. Normal-Salzsäure, S. 229). An Stelle dieser Normal-Salpetersäure pflegt man meist nur titrirte Salpetersäure, deren Gehalt an HNO^3 durch Titration mit einer titrirten Alkalilösung (Barytwasser, Kali- oder Natronlauge) ermittelt ist, anzuwenden.

Königswasser.

Unter dem Namen Königswasser, *Aqua regis*, bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure und 3 Thln. Salzsäure. Die alten Chemiker, welche diese Flüssigkeit durch Auflösen von Salmiak in Salpetersäure bereiteten (Geber), bezeichneten sie als *Aqua regia*, *Aqua regis*, Königswasser, weil sie die Fähigkeit besitzt, den König der Metalle, das Gold, sowie einige andere, den übrigen Säuren widerstehende Metalle

(Platin und Platinmetalle) zu lösen. Die auflösende Kraft des Königswassers beruht darauf, dass beim Erwärmen freies Chlor und leichtzersetzbare Chlorverbindungen des Stickoxyds, $NOCl^2$: Nitrosylmonochlorid oder chlorsalpetrige Säure, und $NOCl^2$: Nitrosyldichlorid oder Chloruntersalpetersäure, welche durch Abkühlung der Dämpfe sich daraus erhalten lassen, erzeugt werden:

$$3HNO^3 + 9HCl = 2NOCl + NOCl^2 + 5Cl + 6H^2O.$$

Die bei dem Lösen von Metallen in Königswasser resultirenden Verbindungen sind stets Chlormetalle.

Salpetersäureanhydrid, Stickstoffpentoxyd: N^2O^5. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man trockenes Chlor über trockenes Silbernitrat, welches man in einem U-förmigen Rohre gelinde erwärmt. Es bildet sich zunächst Nitroxylchlorid und durch weitere Einwirkung desselben auf Silbernitrat Salpetersäureanhydrid, welches durch Abkühlung in einem geeigneten Gefässe verdichtet wird:

1) $AgNO^3 + 2Cl = NO^2Cl + AgCl + O$
Silbernitrat, Chlor, Nitroxylchlorid, Chlorsilber, Sauerstoff

2) $AgNO^3 + NO^2Cl = N^2O^5 + AgCl$
Silbernitrat, Nitroxylchlorid, Salpetersäureanhydrid, Chorsilber

Weit einfacher lässt sich das Salpetersäureanhydrid bereiten, indem man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid und wasserfreie Salpetersäure (Salpetersäurehydrat) mischt, und das teigartige Gemenge dann vorsichtig destillirt:

$$2HNO^3 + P^2O^5 = N^2O^5 + 2HPO^3$$
Salpetersäure, Phosphorsäureanhydrid, Salpetersäureanhydrid, Metaphosphorsäure

Farblose, rhombische Krystalle, welche bei 30° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, die bei 45 bis 50° unter Zersetzung siedet. Beim Aufbewahren, ebenso wie beim raschen Erhitzen, findet unter Explosion eine Zersetzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff statt. In Wasser löst sich das Anhydrid unter starker Wärmeentwickelung zu Salpetersäure. Mit Salpetersäurehydrat vereinigt es sich zu einer dicken, gelben Flüssigkeit, der Disalpetersäure: $H^2N^4O^{11}$ oder $2N^2O^5 + H^2O$.

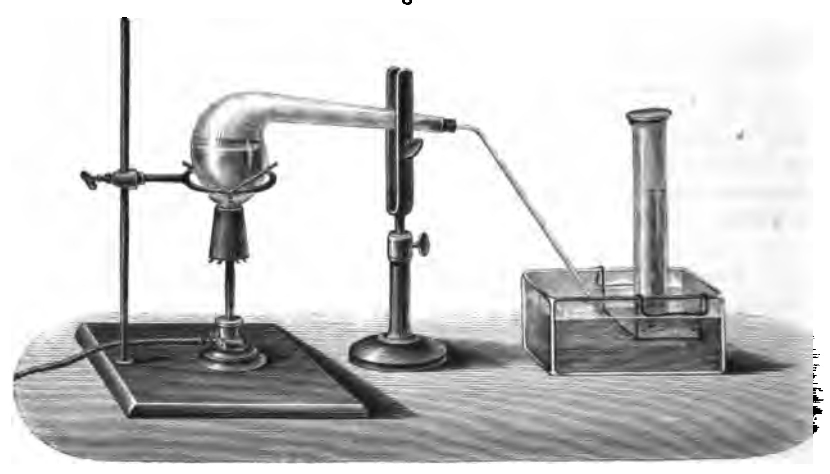
Stickoxydul, Stickstoffmonoxyd: N^2O. Das Stickoxydul bildet sich durch Einwirkung reducirender Agentien auf die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. In der Natur kommt dasselbe nicht vor. Am reinsten und leichtesten wird es erhalten durch langsames Erhitzen von zuvor geschmolzenem, chlorfreiem Ammoniumnitrat in einer kleinen Retorte oder einem Kolben (Fig. 111, a. f. S.), und Auffangen des Gases über Wasser von 30 bis 40°:

$$NH^4NO^3 = N^2O + 2H^2O$$
Ammoniumnitrat, Stickoxydul, Wasser

Bei zu raschem Erhitzen wird das Gas durch Stickoxyd, Stickstoff und Ammoniak verunreinigt; dasselbe ist alsdann durch Hindurchleiten durch Eisenvitriollösung zu reinigen. 10 g Ammoniumnitrat liefern circa 2,5 Liter Stickoxydulgas.

Eigenschaften. Das Stickoxydul ist ein farbloses, coërcibles Gas von schwachem, angenehmem Geruche und süsslichem Geschmacke. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,524 (Luft = 1), von 22 (H = 1). 1 Liter Stickoxydul wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 1,9686 g. Unter einem Drucke von 30 Atmosphären verdichtet es sich bei 0^0 zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit von 0,937 specifischem Gewicht bei 0^0 (Wasser = 1), welche bei — 88^0 siedet und bei — 100^0 erstarrt. In kaltem Wasser ist das Gas ziemlich

Fig. 111.



leicht löslich (100 Vol. Wasser absorbiren bei 15^0 C. 77,8 Vol. Stickoxydul), in Folge dessen ertheilt es demselben seinen Geruch und Geschmack. Das Stickoxydul unterhält ähnlich dem Sauerstoff die Verbrennung, so dass brennbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, Eisen, mit ähnlichem Glanze darin verbrennen wie in reinem Sauerstoff, und ein glimmender Span sich darin von selbst wieder entzündet. Gegen 900^0 C. zerfällt das Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff. Mit Luft oder Sauerstoff gemischt, wirkt es eingeathmet eigenthümlich berauschend, Heiterkeit und Lachlust erregend; in grösserer Menge ruft es Bewusst- und Gefühllosigkeit hervor. Das Stickoxydul wird daher bei kürzeren chirurgischen Operationen als Anaestheticum [1]) angewendet. Wegen seiner berauschenden Wirkung wird es auch wohl als Lust- oder Lachgas bezeichnet.

Untersalpetrige Säure: HNO. Die untersalpetrige Säure ist im reinen Zustande nicht bekannt, sondern nur in Lösung und in Gestalt ihrer Salze, von denen das Silbersalz am leichtesten im reinen Zustande zu erhalten ist. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Kaliumnitrit oder von Kaliumnitrat. Wird die Lösung dieses Salzes mit Essigsäure neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt so scheidet sich untersalpetrigsaures Silber: AgNO (nach Berthelot und

[1]) Das Stickoxydul wird zu diesem Zwecke gegenwärtig von den Firmen George Barth & Comp. in London und Losse in Berlin im verflüssigten Zustande in schmiedeeisernen Flaschen mit 850 g (= 450 Liter Gas) Inhalt (Preis 25 M.) in den Handel gebracht.

Ogier $Ag^4N^4O^5$) als gelber Niederschlag aus. Die freie untersalpetrige Säure wird durch Zersetzung ihres Silbersalzes durch Salzsäure erhalten. Die Lösung derselben ist ziemlich beständig, sie kann ohne Zersetzung mit Essigsäure und Salpetersäure gekocht werden. Sie reagirt stark sauer und färbt Jodkaliumstärkekleister blau. Beim Aufbewahren zersetzt sich die untersalpetrige Säure allmälig in Stickoxydul und Wasser.

Stickoxyd, Stickstoffdioxyd: NO. Stickoxyd bildet sich beim Auflösen gewisser Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Silber etc., in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewichte:

$3Cu$	+	$8HNO^3$	=	$3Cu(NO^3)^2$	+	$4H^2O$	+	$2NO.$
Kupfer		Salpetersäure		Kupfernitrat		Wasser		Stickoxyd

Um das so entwickelte Gas rein zu erhalten, leitet man dasselbe zunächst in eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol, welche es mit braunschwarzer Farbe aufnimmt und beim Erwärmen als reines Stickoxyd wieder abgiebt. Direct rein wird das Stickoxyd erhalten durch Erwärmen von Salpeter mit einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorür:

$6FeCl^2$	+	$2KNO^3$	+	$8HCl$	=	$3Fe^2Cl^6$	+	$2KCl$	+	$4H^2O$	+	$2NO$
Eisenchlorür		Kaliumnitrat		Chlorwasserstoff		Eisenchlorid		Chlorkalium		Wasser		Stickoxyd

Das Stickoxyd ist ein farbloses, bei —11° und 104 Atmosphären Druck sich verflüchtigendes Gas vom specifischen Gewichte 1,039 (Luft = 1) oder von 15 (H = 1). Bei Berührung mit der Luft verwandelt es sich in rothen Untersalpetersäuredampf: NO^2. Es unterhält die Verbrennung einiger Körper, deren Flammentemperatur eine sehr hohe ist. So z. B. die des Phosphors, des Magnesiums etc., dagegen nicht die des Schwefels. Lässt man in einem mit Stickoxyd gefüllten Gefässe einige Tropfen Schwefelkohlenstoff verdampfen und entzündet das Gemenge, so verpufft es mit einer intensiv blauen, an chemisch wirksamen Strahlen sehr reichen Flamme. Bei circa 1690° zerfällt das Stickoxyd vollständig in Stickstoff und Sauerstoff, während es noch bei 1200° C. unverändert bleibt.

Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftrioxyd: N^2O^3. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von 4 Vol. trockenen Stickoxydgases mit 1 Vol. Sauerstoff, und Durchleiten dieses Gemenges durch ein stark abgekühltes (— 18°) Rohr. Dargestellt wird das Salpetrigsäureanhydrid gewöhnlich durch Erwärmen von Stärke, Zucker oder anderen Kohlenhydraten mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,30 bis 1,35, sowie durch Einwirkung von Salpetersäure derselben Concentration auf Arsenigsäureanhydrid in der Wärme:

As^2O^3	+	$2HNO^3$	+	$2H^2O$	=	N^2O^3	+	$2H^3AsO^4$
Arsenigsäureanhydrid		Salpetersäure		Wasser		Salpetrigsäureanhydrid		Arsensäure

Einen regelmässigen Strom von Salpetrigsäureanhydrid erhält man auch durch tropfenweises Zufliessenlassen von Wasser zu Bleikammerkrystallen (siehe S. 184).

Das nach letzteren Angaben dargestellte Salpetrigsäureanhydrid ist jedoch stets mit etwas Untersalpetersäure und Stickoxyd in wechselnden Verhältnissen gemengt, namentlich wenn die Concentration der Salpetersäure eine andere ist als die angegebene.

Das Salpetrigsäureanhydrid ist nur bei niedriger Temperatur beständig. Es ist eine grüne, bei —30° nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei —2° zu

sieden anfängt und sich dabei zum Theil schon in Stickoxyd und Untersalpetersäure zersetzt. Das Salpetrigsäureanhydrid verflüssigt sich bei — 14,5° C.; auf Zusatz von sehr wenig Wasser nimmt es eine blaue Farbe an.

Salpetrige Säure: HNO^2. Die salpetrige Säure ist nur in Salzen, und frei nur im unreinen Zustande in wässeriger Lösung bekannt. Letztere erhält man durch Einleiten des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke oder Arsenigsäureanhydrid erzeugten Gases in kaltes Wasser, oder besser durch Mischen des flüssigen Anhydrids mit eiskaltem Wasser. Die wässerige Lösung der salpetrigen Säure zerfällt schon durch gelindes Erwärmen in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3HNO^2 = HNO^3 + 2NO + H^2O.$$

Beständiger als die freie salpetrige Säure sind die Salze derselben. Letztere werden als Nitrite bezeichnet und meist durch Reduction von Nitraten erzeugt. Die salpetrigsauren Salze liefern die sämmtlichen, für die Salpetersäure und deren Salze als charakteristisch angegebenen Reactionen (vergl. S. 286). Die Nitrite unterscheiden sich jedoch von den Nitraten durch folgende Kennzeichen.

Mit verdünnten Säuren übergossen, werden sie zersetzt unter Entwickelung rother Dämpfe. Eisenoxydulsalze färben sich damit rothbraun, eine Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Dunkelbraun übergeht. Aus Goldchlorid und Merkuronitratlösung werden die Metalle durch Reduction ausgeschieden, ebenso wird Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart einer freien Säure entfärbt, angesäuerte Kaliumchromatlösung durch Reduction grün gefärbt. Eine der empfindlichsten Reactionen auf salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze beruht auf dem Verhalten derselben gegen Jodkaliumstärkekleister. Setzt man letzteren zu einer Flüssigkeit, welche auch nur eine Spur eines Nitrites enthält, und fügt hierauf einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, so tritt die blaue Farbe der Jodstärke auf, indem durch die frei gemachte salpetrige Säure augenblicklich das Jodkalium unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Mit ähnlicher Schärfe lässt sich die salpetrige Säure durch Metadiamidobenzol nachweisen (s. S. 128), indem man zu diesem Zwecke die betreffende Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, und sie mit 1 bis 2 ccm der Lösung jenes Reagenzes versetzt. Jede Spur salpetrige Säure macht sich alsbald durch eine intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Ueber den Nachweis von Nitriten im Trinkwasser s. S. 128 u. 141.

Die Nitrite werden durch Erhitzen der Nitrate oder durch Wechselzersetzung dargestellt. In Wasser sind sie sämmtlich löslich; Silbernitrit ist schwer löslich. Bei hoher Temperatur werden die Nitrite sämmtlich zersetzt. Auch bei anhaltendem Kochen ihrer wässerigen Lösungen, sowie beim Uebergiessen mit Säuren erleiden sie eine Zersetzung.

Salpetrig-Salpetersäureanhydrid, Stickstofftetroxyd, Untersalpetersäure: NO^2 oder N^2O^4. Dieser fälschlicher Weise meist als Untersalpetersäure bezeichnete Körper — er enthält kein die Säure charakterisirendes Wasserstoffatom —, entsteht als rother Dampf durch Zusammenbringen von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff. Man pflegt die Untersalpetersäure darzustellen durch Erhitzen von Bleinitrat in einer schwer schmelzbaren Retorte, und Verdichten der entwickelten Dämpfe in einem U-förmigen, durch eine Kältemischung abgekühlten Rohre:

$Pb(NO^3)^2$	=	PbO	+	$2NO^2$	+	O
Bleinitrat		Bleioxyd		Untersalpetersäure		Sauerstoff

Auch durch vorsichtiges Erwärmen von rother rauchender Salpetersäure oder von einem Gemisch aus Arsenigsäureanhydrid und rauchender Salpetersäure lässt sich Untersalpetersäure leicht darstellen. Der Untersalpetersäure kommt die Zusammensetzung $N^2O^4 = 2(NO^2)$ zu, so lange sie sich im festen oder flüssigen Zustande befindet. Verwandelt sie sich durch Temperaturerhöhung in rothbraunen Dampf, so findet eine theilweise Spaltung — Dissociation — in zwei Molecüle NO^2 statt, welche bei 140 bis 150° vollendet ist. Bei — 20° bildet die Untersalpetersäure eine feste, krystallinische Masse, welche in eine farblose Flüssigkeit von 1,451 specif. Gew. übergeht. Schon etwas über 0° nimmt jedoch diese Flüssigkeit, in Folge theilweiser Dissociation, eine gelbe Färbung an, bis sie bei + 22° siedet, um sich dabei in einen braunrothen, aus einem Gemisch von NO^2 und N^2O^4 bestehenden Dampf zu verwandeln. Derselbe wird um so dunkler, je höher die Temperatur steigt und je weiter in Folge dessen die Dissociation in NO^2 vorschreitet, bis er bei 140 bis 150° fast schwarz gefärbt erscheint. Die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure bestehen somit zwischen 25° und 140° aus einem Gemenge von NO^2 und N^2O^4.

Ein Hydrat der Untersalpetersäure ist nicht bekannt, obschon der Dampf derselben an feuchter Luft eine saure Reaction annimmt, und so zu der Bezeichnung Untersalpetersäure führte. Mit wenig kaltem Wasser zersetzt sie sich nämlich in Salpetersäure und salpetrige Säure:

$$2NO^2 + H^2O = HNO^3 + HNO^2,$$

wovon die salpetrige Säure, sobald die Temperatur steigt, weiter in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt.

Phosphor, P.

Atomgewicht 31. Moleculargewicht 124. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Der Phosphor ist von Brand, einem Hamburger Kaufmanne, um das Jahr 1669 entdeckt worden, als derselbe eingedampften Harn der trockenen Destillation unterwarf. Den Process der Bereitung des Phosphors veröffentlichte jedoch zuerst Kunkel im Jahre 1678. Obschon die Ausbeute an Phosphor aus Harn eine sehr geringe war — 600 bis 700 Liter Harn ergaben 30 g Phosphor zum Preise von 10 bis 16 Ducaten —, so blieb doch der Harn bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts das alleinige Material zur Phosphorgewinnung. Erst Gahn: 1769, und besonders Scheele: 1771, gebührt das Verdienst der Entdeckung, dass die Knochen Calciumphosphat enthalten, und daher dieselben eine reiche Quelle für die Darstellung des Phosphors bilden, welche man seit jener Zeit auch fast ausschliesslich benutzt. Die chemische Natur des Phosphors ist besonders durch die Arbeiten von Lavoisier aufgeklärt worden. Den Namen Phosphor verdankt dieses Element dem charakteristischen Leuchten im Dunkeln (φῶς, Licht und φόρος, Träger).

Vorkommen. Seiner leichten Oxydirbarkeit wegen findet sich der Phosphor nie frei in der Natur, sondern nur stets gebunden, und zwar meist an Sauerstoff und Metalle in Gestalt von phosphorsauren

Salzen, Phosphaten, von denen die des Calciums die wichtigsten und verbreitetsten sind. Das Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$, findet sich als Phosphorit in mächtigen Lagern in Estremadura und an der Lahn, sowie in kleineren Mengen als Zertrümmerungs- und Zersetzungsproduct der Gesteine in der Ackererde. Aus der Ackererde gelangt der Phosphor in die Pflanzen, deren Asche daher phosphorsaure Salze oft in reichlicher Menge als normalen Bestandtheil enthält, aus den Pflanzen gelangt er in den Organismus der Thiere. Diese Phosphate werden im thierischen Organismus theils zum Aufbau des Knochengerüstes, dessen unverbrennlicher Theil grösstentheils aus Calciumphosphat besteht, verwendet, theils werden sie in Folge des Stoffwechsels durch den Harn und die Excremente wieder abgeschieden. In Folge dessen enthält der Harn Natriumammoniumphosphat (Phosphorsalz), die Excremente Calciumphosphat und die Fleischflüssigkeit des Muskelfleisches Kaliumphosphat. In organischer Bindung findet sich der Phosphor im Gehirn, der Nervensubstanz, dem Eigelb etc.

Ausser dem Phosphorit zählen zu den wichtigeren Phosphorsäuremineralien: der Apatit, Calciumphosphat mit Chlor- oder Fluorcalcium: $3Ca^3(PO^4)^2 + CaF^2(Cl^2)$; der Wawellit, Aluminiumphosphat mit Aluminiumhydroxyd: $2Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH)^6 + 9H^2O$; der Vivianit, Ferrophosphat: $Fe^3(PO^4)^2 + 8H^2O$; das Grünbleierz, Bleiphosphat mit Chlorblei: $3Pb^3(PO^4)^2 + PbCl^2$.

Als fast ausschliessliches Material zur Gewinnung des Phosphors dienen die Knochen, und zwar sind es lediglich England und Frankreich, welche fast den Gesammtbedarf an Phosphor in nur zwei Fabriken (Albright & Wilson bei Birmingham und Coignet & Sohn in Lyon) liefern. In Deutschland wird kein Phosphor mehr gewonnen, wohl aber in der neueren Zeit in Schweden.

Darstellung. Das Verfahren der Phosphorgewinnung zerfällt gewöhnlich in folgende Operationen:

1) Das Weissbrennen und Zerkleinern der Knochen,

2) Die Erzeugung des sauren Calciumphosphats und dessen Verwandlung in Calciummetaphosphat,

3) Die Destillation des Phosphors,

4) Die Reinigung desselben.

Die durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff von Fett und durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf von Leim meistentheils zuvor befreiten Knochen werden zunächst behufs vollständiger Zerstörung der organischen Substanz in Schachtöfen durch directe Feuerung weiss gebrannt. Die so resultirende weisse Knochenasche enthält durchschnittlich:

$Ca^3(PO^4)^2$	85,7 Proc.
$Mg^3(PO^4)^2$	1,7 „
$CaCO^3$	9,1 „
CaF^2	3,5 „

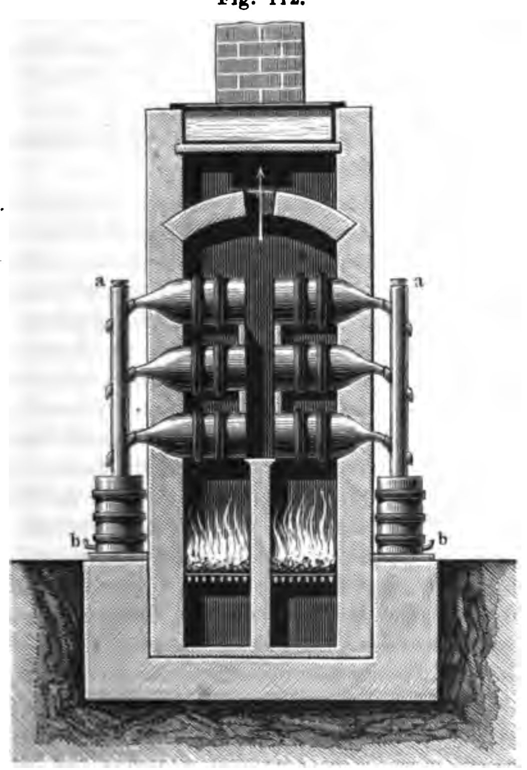
Die fein gemahlene Knochenasche wird alsdann mit so viel verdünnter Schwefelsäure digerirt, dass sich saures Calciumphosphat bildet (auf 100 Thle. Knochenasche 100 Thle. 76procentiger Schwefelsäure):

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$2\,H^2SO^4$	=	$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2\,CaSO^4$
Neutrales Calciumphosphat		Schwefelsäure		Saures Calciumphosphat		Calciumsulfat

Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat (Gyps) getrennte Lösung des sauren Calciumphosphats wird eingedampft, und der Rückstand bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, um letzteres Salz durch Wasserabgabe in Calciummetaphosphat zu verwandeln:

$CaH^4(PO^4)^2$	=	$2\,H^2O$	+	$Ca(PO^3)^2$
Saures Calciumphosphat		Wasser		Calcium-methaphosphat

Fig. 112.



Dieses Salz wird dann mit Kohle innig gemischt und in Retorten von feuerfestem Thon (Fig. 112) der intensivsten Weissgluth ausgesetzt:

$3\,Ca(PO^3)^2$	+	$10\,C$	=	$4\,P$	+	$Ca^3(PO^4)^2$	+	$10\,CO$
Calcium-metaphosphat		Kohle		Phosphor		Neutrales Calciumphosphat		Kohlenoxyd

Die aus den Retorten entweichenden Phosphordämpfe werden durch Thonröhren in Wasser geleitet, worin sie sich als flüssiger Phosphor verdichten. Wie vorstehende Gleichung zeigt, werden nur $^2/_3$ des in dem Calciumphosphate vorhandenen Phosphorgehalts an Phosphor gewonnen, während $^1/_3$ als

Calciumphosphat im Rückstande verbleibt. In praxi werden nach diesem Verfahren aus 100 Thln. Knochen 8 Thle. Phosphor erhalten. Eine höhere Ausbeute an Phosphor soll durch einen Zusatz von Sand zu der zu destillirenden Masse erzielt werden:

$2Ca(PO^3)^2$	+	$2SiO^2$	+	$10C$	=	$2CaSiO^3$	+	$4P$	+	$10CO$
Calcium-metaphosphat		Kieselsäure-anhydrid		Kohle		Calcium-silicat		Phosphor		Kohlen-oxyd

Die Reinigung des Rohphosphors geschieht entweder durch nochmalige Destillation aus eisernen Retorten oder durch einfaches Pressen des geschmolzenen Phosphors, unter Wasser, durch Gemsleder, oder durch Pressen desselben mittelst Wasserdampf von 2 Atmosphären Druck durch eine poröse, mit einer Schicht Kohlenpulver bedeckte Steinplatte. Das Formen des Phosphors in Stangen geschieht durch Aufsaugen des geschmolzenen Präparates in Glasröhren, welche mit einem Hahne versehen sind, oder durch Einfliessenlassen in kupferne Röhren.

Eigenschaften. Der Phosphor besitzt die Eigenschaft in drei allotropen Modificationen aufzutreten:

1) Gewöhnlicher, farbloser, giftiger, octaëdrischer Phosphor. In dieser Modification wird der Phosphor direct nach vorstehender Bereitungsweise erhalten. Im frisch bereiteten Zustande stellt der gewöhnliche Phosphor einen nahezu farblosen bis schwachgelben, durchsichtigen, wachsglänzenden Körper dar, von unangenehmem, eigenthümlichem Geruche. Bei niederer Temperatur ist derselbe spröde und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen wachsartig. Er hat bei 10° ein specifisches Gewicht von 1,83; unter Wasser schmilzt er bei 44,3° zu einer farblosen Flüssigkeit von 1,749 specif. Gew., welche sich bei 290° in einen farblosen Dampf verwandelt, dessen specifisches Gewicht zwischen 500 und 1000° 4,35 (Luft = 1) oder 62 (H = 1) beträgt. Aus letzteren Daten berechnet sich das Moleculargewicht des Phosphors zu 124; das Molecül desselben besteht daher aus vier Atomen (siehe S. 74 u. 77). Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt sich der Phosphor langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit ziemlicher Leichtigkeit beim Destilliren mit Wasserdämpfen.

An feuchter Luft leuchtet der Phosphor im Dunkeln unter Entwickelung giftiger, nach Knoblauch riechender Dämpfe. Dieses charakteristische Leuchten beruht auf einer gleichzeitigen Verdampfung und langsamen Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Da hierbei so viel Wärme frei wird, dass grössere Phosphormengen dadurch schmelzen und sich entzünden können, so ist der Phosphor stets unter Wasser aufzubewahren. Wird der mit Wasser befeuchtete Phosphor längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so zerfliesst er unter Entwickelung von Ozon zu einem farblosen Syrup, welcher Unterphosphorsäure: $H^4P^2O^6$, phosphorige Säure: H^3PO^3, und Phosphorsäure: H^3PO^4, enthält.

Erhitzt man den Phosphor an der Luft, so schmilzt er zunächst, dann entzündet er sich gegen 60°, mit blendend weissem Lichte zu Phosphor-

säureanhydrid verbrennend. Kommt der erhitzte Phosphor nur mit einer zur vollständigen Oxydation ungenügenden Sauerstoffmenge in Berührung, so verbrennt er nur zu Phosphorigsäureanhydrid: P^2O^3. Auch durch Reiben an rauhen Oberflächen, namentlich im fein vertheilten Zustande, lässt sich eine Entzündung des Phosphors herbeiführen (Streichzündhölzer). In Anbetracht dieser leichten Entzündbarkeit des Phosphors ist bei dem Arbeiten damit die grösste Vorsicht erforderlich. Das Zerschneiden und Zerkleinern desselben ist daher, um eine Entzündung zu verhüten, nur unter Wasser vorzunehmen. In Wasser ist der Phosphor kaum löslich, etwas leichter löst er sich in Alkohol, Aether, Eisessig und fetten Oelen. Benzol, Terpentinöl und andere ätherische Oele nehmen schon grössere Mengen davon auf; die grössten der Schwefelkohlenstoff (sein 20faches Gewicht). Lässt man derartige Lösungen vorsichtig verdunsten, so scheidet sich der Phosphor in farblosen, diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Octaëdern oder Rhombendodekaëdern ab. Bei der Handhabung der Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff ist die grösste Vorsicht geboten, da beim Verdunsten derselben, der in feiner Vertheilung zurückbleibende Phosphor sich mit grosser Leichtigkeit von selbst entzündet.

Obschon das Wasser, wenn es längere Zeit in geschlossenen Gefässen mit Phosphor in Berührung bleibt, nur sehr geringe Mengen davon auflöst, so nimmt es doch dessen Geruch und Geschmack an; Silbernitrat scheidet daraus schwarze Flocken von Phosphorsilber aus. Entzündet man Wasserstoffgas, dem in Folge einer Berührung mit Phosphor eine Spur dieses Elementes oder seiner Wasserstoffverbindung beigemengt ist, so zeigt der innere Flammenkegel eine intensiv grüne Färbung. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn Phosphormetalle, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt sind und der Wasserstoff alsdann entzündet wird.

Der Phosphor ist geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da er anderenfalls bald seine Durchsichtigkeit verliert und sich mit einer gelbweissen, undurchsichtigen Schicht von amorphem Phosphor überzieht. Von noch grösserem Einflusse zeigt sich das directe Sonnenlicht oder das an chemisch wirksamen Strahlen reichste violette Licht, welches dem gewöhnlichen Phosphor eine schön rothe Farbe verleiht und ihn dadurch in eine andere Modification überführt (rother, amorpher Phosphor). In seinem chemischen Verhalten zeigt der Phosphor eine ziemlich starke Affinität. Ebenso wie mit Sauerstoff verbindet er sich direct mit Schwefel, den Haloiden und bei erhöhter Temperatur auch mit den meisten Metallen. Wasserstoff und Stickstoff gehen keine directen Verbindungen damit ein. Vermöge seiner leichten Oxydirbarkeit wirkt der Phosphor als ein kräftiges Reductionsmittel. So werden z. B. Gold-, Silber-, Platin-, Quecksilber-, Kupfersalzlösungen durch denselben zersetzt und die Metalle daraus theils rein, theils in Gestalt von Phosphormetallen abgeschieden. Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor in der Wärme auf, unter Bildung

von Phosphorsäure. Wird Phosphor mit kaustischen Alkalien oder kaustischen alkalischen Erden gekocht, so entwickelt sich, unter gleichzeitiger Bildung von unterphosphorigsaurem Salz, Phosphorwasserstoff als farbloses, leicht zu Phosphorsäureanhydrid verbrennendes, unangenehm riechendes Gas.

Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den heftigsten Giften, da selbst sehr kleine Dosen davon tödtlich wirken. Schon das Einathmen der Phosphordämpfe wirkt im höchsten Grade schädlich, und erzeugt Phosphornekrose, welche sich durch eine Degeneration der Kieferknochen bemerkbar macht. Ebenso kann die Verletzung der Haut durch brennenden Phosphor von tödtlichen Folgen sein.

2) Rother, amorpher Phosphor. Die zweite, zuerst von Schrötter im Jahre 1845 entdeckte Modification entsteht, wie bereits erwähnt, durch die Einwirkung des Lichtes, besonders des Sonnenlichtes auf gewöhnlichen Phosphor. Die Darstellung des amorphen Phosphors geschieht durch Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors auf 250 bis 260° in eisernen Kesseln, die mit einem Deckel verschlossen sind, durch den vermöge eines in demselben befindlichen engen Glasrohres entweder nur ein sehr geringer, oder durch geeignete Vorrichtungen gar kein Luftzutritt stattfindet. Der so gebildete rothe Phosphor wird unter Wasser zerrieben, durch Kochen mit Natronlauge oder durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff von gewöhnlichem Phosphor möglichst befreit, hierauf ausgewaschen und getrocknet. Auch durch Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors im luftleeren Raume auf 300° C. findet in sehr kurzer Zeit eine Umwandlung desselben in die amorphe Modification statt. Ebenso wie die Wärme und das Licht wirken auch Elektricität und gewisse Agentien verändernd auf den gewöhnlichen Phosphor ein. Löst man z. B. Phosphor in Schwefelkohlenstoff und fügt der Lösung etwas Jod zu, so scheidet sich beim vorsichtigen Verdunsten der Mischung oder beim Erhitzen derselben im geschlossenen Rohre amorpher Phosphor ab.

Eigenschaften. Der rothe Phosphor bildet entweder ein amorphes, dunkelrothes, geruch- und geschmackloses Pulver, oder compacte, rothbraune, oft metallisch glänzende Stücke mit muschligem Bruche. Sein specifisches Gewicht ist bei 17° C. = 2,10. Er löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, ist nicht giftig, erleidet an der Luft keinerlei Veränderung und lässt sich nicht durch Reiben entzünden. Der amorphe Phosphor schmilzt und entzündet sich erst bei 260°. Bei Luftabschluss über diese Temperatur erhitzt, geht der rothe Phosphor wieder in den gewöhnlichen über. In seinem chemischen Verhalten zeigt der amorphe Phosphor eine geringere Reactionsfähigkeit als der gewöhnliche.

Der im Handel vorkommende amorphe Phosphor ist stets mehr oder minder noch mit gewöhnlichem Phosphor verunreinigt, welcher vermöge seiner feinen Vertheilung sich beim Aufbewahren an der Luft zu phos-

phoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt und so dem Präparate eine saure Reaction und eine feuchte Beschaffenheit verleiht.

3) Eine dritte Phosphormodification bildet der sogenannte metallische oder rhomboëdrische Phosphor. Derselbe wird in fast schwarzen, glänzenden, rhomboëdrischen Krystallen vom specifischen Gewichte 2,34 bei 15,5^0 erhalten, wenn man Phosphor mit Blei in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit bis nahe zur Rothgluth erhitzt.

Prüfung des gewöhnlichen Phosphors. Der zur Verwendung kommende Phosphor sei möglichst farblos und durchscheinend. Derselbe enthalte neben kleinen Mengen von Arsen nur sehr geringe Spuren von Schwefel.

Um letztere beiden Verunreinigungen zu ermitteln, löse man 1,0 g Phosphor in einem Kölbchen durch Kochen in 15 bis 20 g Salpetersäure, und führe so den Phosphor in Phosphorsäure, den Schwefel in Schwefelsäure und das Arsen in Arsensäure über.

Ein Theil dieser Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit etwas Baryumnitratlösung versetzt, gebe selbst nach längerem Stehen nur eine schwache Trübung (Schwefelsäure).

Der Rest der Lösung ist zunächst zur möglichsten Verjagung der Salpetersäure in einem Porcellanschälchen einzudampfen, der Rückstand mit Wasser aufzunehmen und die erwärmte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Aus der Menge des nach 24 Stunden ausgeschiedenen gelben Schwefelarsens lässt sich dann ein Schluss ziehen auf die Quantität des Arsens, welches in dem zu prüfenden Phosphor vorhanden ist. Ein Theil der von Salpetersäure befreiten Phosphorlösung kann auch durch Vermischen mit dem zwei- bis dreifachen Volum gesättigter Zinnchlorürlösung nach Bettendorf (s. S. 188) auf Arsen geprüft werden.

Anwendung. Abgesehen von verhältnissmässig kleinen Phosphormengen, welche zur Darstellung von Phosphorpräparaten und zur Tödtung schädlicher Thiere Verwendung finden, wird die Hauptmenge des producirten Phosphors zur Fabrikation von Zündhölzchen und anderen Zündwaaren verbraucht. Es ist nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln, wem das Verdienst der Einführung des Phosphors in die Zündhölzchenindustrie gebührt. In Deutschland scheinen die Phosphorzündhölzer gleichzeitig von Kammerer in Ludwigsburg (1832) und Moldenhauer in Darmstadt (1833) eingebürgert zu sein.

Die Zündmasse der gewöhnlichen Streichhölzer, welche auf die in geschmolzenen Schwefel getauchten Hölzchen aufgetragen wird, besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Phosphor, der durch Gummi oder Leim fein vertheilt ist, mit Kienruss, Mennige und Bleinitrat. An Stelle des letzten findet auch Kaliumnitrat Anwendung. Nach der Entdeckung des amorphen Phosphors bemächtigte sich die Industrie dieses gefahrlosen Präparates durch Herstellung der sogenannten schwedischen Zündhölzchen. Die Zündmasse derselben enthält Kaliumchlorat und Kaliumdichromat, Mennige und Schwefelantimon, während die Reibfläche aus einem Gemisch von amorphem Phosphor mit Schwefelantimon oder Schwefelkies besteht.

Nachweis des Phosphors. Bei der allgemeinen Zugänglichkeit des Phosphors in Gestalt der Zündhölzchen gehören absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen damit nicht zu den Seltenheiten. Der Nachweis einer Phosphor-

vergiftung — es handelt sich dabei nur um den gewöhnlichen, farblosen, giftigen Phosphor — ist mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit zu führen, so lange der Phosphor sich noch im unoxydirten Zustande vorfindet, also nur kurze Zeit zwischen Intoxication und Untersuchung verstrichen ist; sie kann sehr schwierig, unter Umständen sogar unmöglich sein, wenn zwischen Intoxication und Untersuchung ein Zeitraum (von mehreren Wochen) liegt, welcher eine vollständige Verwandlung des Phosphors in phosphorige Säure oder Phosphorsäure, namentlich unter Mitwirkung des Fäulniss- und Verwesungsprocesses, gestattet.

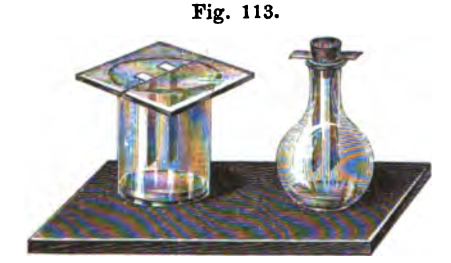
Bei Anwesenheit von unoxydirtem Phosphor, selbst bei sehr kleinen Mengen, werden in den meisten Fällen schon die Vorproben zu Resultaten führen. Dieselben sind folgende:

1) Eine Probe des Untersuchungsobjectes, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, stösst den eigenthümlichen Phosphorgeruch aus.

2) Dieselbe Probe, im Dunkeln gelinde erwärmt, leuchtet und entwickelt leuchtende Phosphordämpfe.

3) Bringt man dieselbe Probe in einen Kolben oder ein Becherglas, in welche man in geeigneter Weise, etwa durch Einklemmen in den Kork, oder durch Aufkleben auf ein Uhrglas, ein mit neutraler Silbernitratlösung getränktes und ein mit verdünntem Bleiessig bestrichenes Papier eingesenkt hat (Fig. 113), so zeigt sich bei längerem (12 bis 24 Stunden) Stehen in der Kälte, oder schneller bei gelinder Erwärmung eine Schwärzung des Silberpapiers, indem der entwickelte Phosphordampf schwarzes Phosphorsilber, die phosphorige Säure metallisches Silber abscheidet. Das Bleipapier soll nur gegen eine Täuschung durch Schweselwasserstoff, welcher in faulenden organischen Substanzen zuweilen gebildet wird, und ebenfalls eine Schwärzung des Silberpapiers bewirken könnte, schützen.

Fig. 113.

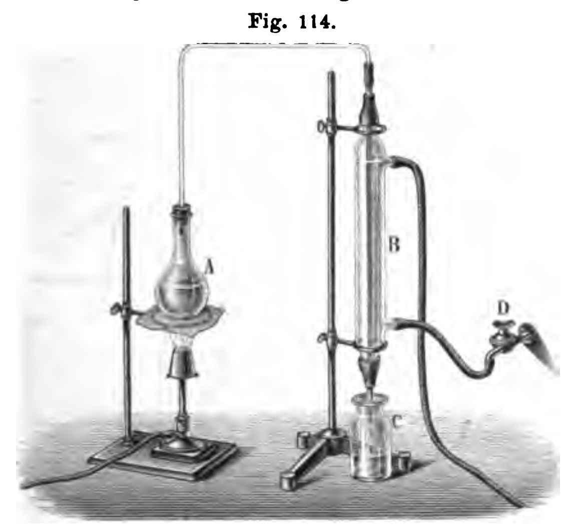


Obschon durch diese Vorproben bereits die Anwesenheit des Phosphors meistens zur Genüge documentirt wird, so pflegt man doch, besonders bei genügendem Material, noch weitere Bestätigungsversuche auszuführen.

I. Verfahren von Mitscherlich. Diese am häufigsten angewendete, höchst empfindliche und charakteristische Probe beruht auf der Flüchtigkeit des Phosphors mit den Wasserdämpfen und dem dabei, wenn die Operation im Dunkeln vorgenommen wird, auftretenden Leuchten. Zu diesem Behufe bringt man das zerkleinerte, eventuell mit Wasser genügend verdünnte Untersuchungsobject in den Kolben *A* (Fig. 114), säuert mit etwas Schwefelsäure oder Weinsäure an und erhitzt die Masse zum Kochen. Das Erhitzen kann bei genügender Verdünnung des Untersuchungsobjectes auf dem Drahtnetze oder im Sand- oder Chlorcalciumbade geschehen. Ist die Masse consistenter, so empfiehlt es sich, um das Stossen und Anbrennen zu vermeiden, dieselbe im Wasserbade zu erhitzen und aus einem zweiten Kolben dann Wasserdämpfe durch dieselbe hindurch zu leiten. Ist Phosphor vorhanden, so verflüchtigt sich derselbe mit den Wasserdämpfen. Letztere werden durch ein Rohr in die von kaltem Wasser umspülte Kühlröhre *B* geleitet. Enthält das Untersuchungsobject Phosphor, so beobachtet man im Dunkeln, in Folge einer theilweisen Oxydation des Phosphordampfes zu phosphoriger Säure, oft stundenlang ein anhaltendes deutliches

Leuchten, und zwar macht sich dieses Leuchten an der Stelle bemerkbar, wo der Dampf im Kühlrohre verdichtet wird. Sind die vorhandenen Phosphormengen nicht zu gering, so findet man am Ende der Destillation in dem Kolben *C* kleine Phosphorkügelchen, welche als *Corpus delicti* aufzubewahren sind. Jedenfalls lässt sich in dem in *C* gesammelten wässerigen Destillate die Anwesenheit der

Fig. 114.



phosphorigen Säure durch Silbernitrat- und Quecksilberchloridlösung (siehe dort) nachweisen. Selbstverständlich ist die Destillation im Dunkeln auszuführen. Ein Milligramm Phosphor in 200 g Untersuchungsobject bewirkt noch ein $^1/_2$stündiges Leuchten.

Bei Gegenwart von Alkohol, Aether oder Chloroform tritt das Leuchten erst dann ein, wenn jene Stoffe durch Destillation entfernt sind; es ist daher hierauf die Vorlage zu wechseln. Terpentinöl und ähnliche Körper von hohem Siedepunkte hindern zwar dauernd das Leuchten, nicht aber das Ansammeln von Phosphorkügelchen und von phosphoriger Säure in dem vorgelegten Kolben. Bleisalze hindern das Leuchten nicht, wohl aber lösliche Quecksilberoxydsalze, auch grössere Mengen von Calomel, sowie Carbolsäure.

II. Nach Dusart und Blondlot: Durch Grünfärbung der Wasserstoffflamme. Das zerkleinerte Untersuchungsobject wird nach dem Ansäuern und Verdünnen mit Wasser in einen geräumigen Kolben *a*, der mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist, gebracht. In die eine Oeffnung des Korkes ist eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Zuleitungsröhre, in die andere eine nur durch den Kork hindurchreichende Ableitungsröhre eingefügt. Die Zuleitungsröhre wird mit einem Kohlensäureentwickelungsapparate *b*, die Ableitungsröhre mit einem Kugelapparate *c* (Liebig'schen Kaliapparate), welcher neutrale Silbernitratlösung enthält, in Verbindung gebracht (Fig. 115, a. f. S.). Ist die Luft aus dem Kolben und dem darin befindlichen flüssigen Untersuchungsobjecte durch das eingeleitete Kohlensäureanhydrid ausgetrieben, so erwärmt man denselben und setzt alsdann das Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid längere Zeit (zwei bis drei Stunden) fort, unter fortwährender Erwärmung im Wasserbade. Ist Phosphor vorhanden, so verflüchtigt sich derselbe unoxydirt

und bewirkt in der vorgelegten Silberlösung eine Abscheidung von schwarzem Phosphorsilber. Letzteres wird abfiltrirt, ausgewaschen und in einen Wasserstoffentwickelungsapparat [1]) gebracht, dessen ausströmendes, zuvor durch ein Chlorcalciumrohr getrocknetes Gas man an einer Platinspitze (Spitze des Löthrohres) entzündet. Die Gegenwart des Phosphors macht sich durch einen *grünen Flammenconus*, namentlich wenn man die Wasserstoffflamme mit einer Porcellanschale niederdrückt, bemerkbar.

Fig. 115.



Dieser grüne Flammenconus ist jedoch nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar. Kann in einem Untersuchungsobjecte durch die Vorproben, die *Mitscherlich*'sche und die vorstehend beschriebene *Dusart*'- und *Blondlot*'sche Prüfungsmethode kein Phosphor nachgewiesen werden, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass unoxydirter Phosphor nicht in demselben vorhanden ist.

Wollte man, nachdem in vorstehender Weise die Abwesenheit von unoxydirtem Phosphor in dem Untersuchungsobjecte constatirt ist, noch auf die Anwesenheit des nächsten Oxydationsproductes desselben, der *phosphorigen Säure*, Rücksicht nehmen, so würde dies in folgender Weise auszuführen sein:

Der wässerige Auszug des Untersuchungsobjectes wird in einen Wasserstoffentwickelungsapparat, in welchem sich aus reinem, *phosphorfreiem* Zink (vergl. die Anmerkung) und reiner verdünnter Schwefelsäure ein langsamer Gasstrom entwickelt, eingetragen. Das entweichende Wasserstoffgas, dem bei Anwesenheit von phosphoriger Säure Phosphorwasserstoff beigemengt ist, wird, wie oben erörtert, in eine neutrale Auflösung von Silbernitrat geleitet, und der eventuell entstehende schwarze Niederschlag, welcher den grössten Theil des Phosphors als Phosphorsilber enthält, nach dem Auswaschen, nach der Methode von *Dusart* und *Blondlot* (s. oben) geprüft.

Sollte es sich gleichzeitig um eine *quantitative Bestimmung* des Phosphors handeln, so erhitze man nach *Dusart* und *Blondlot* eine abgewogene Durchschnittsprobe des zerkleinerten Untersuchungsobjectes im

---

[1]) Das zur Wasserstoffentwickelung benutzte Zink ist zuvor durch die Färbung der Flamme des daraus entwickelten und an einer Platinspitze entzündeten Wasserstoffs auf Phosphor zu prüfen.

Kohlensäurestrome (vergl. oben), leite die entweichenden Dämpfe durch zwei mit einander in Verbindung stehende, mit neutraler Silbernitratlösung gefüllte Liebig'sche Kugelapparate, sammle alsdann das nach mehrstündigem Hindurchleiten ausgeschiedene Phosphorsilber, wasche es aus, oxydire es mit Königswasser und bestimme in der geklärten Flüssigkeit die gebildete Phosphorsäure mittelst Magnesiamixtur (s. Phosphorsäurebestimmung). Aus der Menge des zur Wägung gebrachten Magnesiumpyrophosphats lässt sich dann die Menge des Phosphors leicht berechnen:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(62)}{2\,P} = \text{gef. Menge } Mg2P^2O^7 : x.$$

Als Gegenmittel bei Phosphorvergiftung wird empfohlen eine Mischung aus 1 Thl. gebrannter Magnesia und 8 Thln. Chlorwasser, das Ganze verdünnt mit luftfreiem Wasser. Auch schwefelsaure Kupferlösung in kleinen Dosen, sowie ozonisirtes Terpentinöl sollen sich als Antidote bewährt haben.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Wasserstoff in drei Verhältnissen:

PH^3: gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P^2H^4: flüssiger Phosphorwasserstoff,
P^4H^2: fester Phosphorwasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff: PH^3. Um diese Verbindung darzustellen, erhitzt man in einem Kolben oder einer Retorte Phosphor mit Kalilauge oder Kalkmilch:

$$\underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{3\,KOH} + \underset{\text{Phosphor}}{4\,P} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} = \underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium}}{3\,KH^2PO^2} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{PH^3}$$

Das hierbei entwickelte Gas entzündet sich in Folge eines kleinen Gehaltes an flüssigem, selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, sobald es an die Luft kommt, und zwar mit glänzend weisser Flamme, welche einen weissen, regelmässigen Ring von Phosphorsäureanhydrid ausgiebt. Durch starkes Abkühlen verliert das so dargestellte Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, da die dieselbe verursachende Beimengung von flüssigem Phosphorwasserstoff: P^2H^4, verdichtet wird. Auch durch Erhitzen von unterphosphoriger- und phosphoriger Säure und von deren Salzen, sowie durch Eintragen von Phosphorcalcium in Salzsäure, lässt sich gasförmiger, nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bereiten.

Der Phosphorwasserstoff: PH^3, ist ein farbloses, unangenehm nach faulen Fischen riechendes, giftiges Gas, welches im reinen Zustande sich erst beim Erhitzen über 100° entzündet. Bei —102,5° C. verflüssigt sich der Phosphorwasserstoff, um bei — 135,5° C. krystallinisch zu erstarren. Der Phosphorwasserstoff hat schwach basische Eigenschaften, indem er sich mit Brom- und Jodwasserstoff zu krystallisirbaren, den Ammoniumverbindungen ähnlichen Körpern, dem Phosphoniumbromid: PH^4Br, und Phosphoniumjodid: PH^4J, verbindet. Durch Behandlung mit Alkalien liefern diese Verbindungen wieder reines Phosphorwasserstoffgas:

$$\underset{\text{Phosphoniumjodid}}{PH^4J} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{PH^3} + \underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Flüssiger Phosphorwasserstoff: P^2H^4. Dieser unbeständige, leicht in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfallende Körper entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium:

Ca^2P^2	+	$4H^2O$	=	$2Ca(OH)^2$	+	P^2H^4
Phosphorcalcium		Wasser		Calciumhydroxyd		Phosphorwasserstoff

Farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit. Dieselbe scheidet sich auch ab beim Abkühlen des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Fester Phosphorwasserstoff: P^4H^2. Erhalten durch Auflösen von Phosphorcalcium in warmer concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Gelbes, am Lichte sich orange färbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich erst gegen 200⁰ oder durch heftigen Schlag entzündet.

Halogenverbindungen des Phosphors.

Die Halogene vereinigen sich mit dem Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar theilweise unter Entwickelung von Licht und Wärme. Je nach den Mengenverhältnissen ist die dabei resultirende Verbindung eine verschiedene.

Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor: PCl^3, wird erhalten durch Ueberleiten von trocknem Chlor über erhitzten Phosphor und Rectificiren der erhaltenen Flüssigkeit. Wasserhelle, stark rauchende, bei 78^0 siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,616 bei 0^0. Mit Wasser zerfällt es:

PCl^3	+	$3H^2O$	=	$3HCl$	+	H^3PO^3
Phosphortrichlorid		Wasser		Chlorwasserstoff		Phosphorige Säure

Phosphorpentachlorid, Fünffach-Chlorphosphor: PCl^5, bildet sich durch weitere Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid. Feste, weisse, an der Luft rauchende, krystallinische Masse, welche bei 100^0 sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, und sich bei weiterem Erhitzen, unter theilweiser Dissociation in Phosphortrichlorid und Chlor, in Dampf verwandelt. Bei 336^0 ist die Dissociation eine vollständige. An feuchter Luft, sowie auf Zusatz von Kaliumchlorat verwandelt es sich in Phosphoroxychlorid: $POCl^3$, eine farblose, bei 110^0 siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,7 bei 12^0:

$$PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl.$$

In viel Wasser löst sich letztere Verbindung, ebenso wie das Phosphorpentachlorid, zu Phosphorsäure auf:

PCl^5	+	$4H^2O$	=	H^3PO^4	+	$5HCl$
Phosphorpentachlorid		Wasser		Phosphorsäure		Chlorwasserstoff
$POCl^3$	+	$3H^2O$	=	H^3PO^4	+	$3HCl$
Phosphoroxychlorid		Wasser		Phosphorsäure		Chlorwasserstoff

Die Bromverbindungen des Phosphors entsprechen denen des Chlors in der Zusammensetzung, in den Eigenschaften und in der Darstellung.

Phosphortribromid: PBr^3 (Flüssigkeit, bei 175^0 siedend, 2,925 specif. Gew.).
Phosphorpentabromid: PBr^5 (gelber fester Körper).
Phosphoroxybromid: $POBr^3$ (feste Masse, bei 195^0 siedend und 46^0 schmelzend).

Auch das Jod vereinigt sich direct mit dem Phosphor (zuvor in Schwefelkohlenstoff gelöst) zu festen krystallinischen Massen:

Phosphordijodid: PJ^2 oder P^2J^4 (orangerothe, bei 110⁰ schmelzende Prismen).
Phosphortrijodid: PJ^3 (rothe, bei 55⁰ schmelzende, hygroskopische Krystalle).
Phosphorpentajodid: PJ^5 (carmoisinrothe, bei 50⁰ in PJ^3 und J^2 zerfallende Krystalle).

Das Fluor bildet ein gasförmiges Phosphortrifluorid: PF^3, und ein gasförmiges Phosphorpentafluorid: PF^5.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der Sauerstoff bildet mit dem Phosphor zwei Oxyde:

P^2O^3: Phosphorigsäureanhydrid oder Phosphortrioxyd,
P^2O^5: Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentoxyd.

Von Säuren des Phosphors sind bekannt:

H^3PO^2: Unterphosphorige Säure,
H^3PO^3: Phosphorige Säure,
H^3PO^4: Phosphorsäure,
$H^4P^2O^7$: Pyrophosphorsäure.
HPO^3: Metaphosphorsäure,
$H^4P^2O^6$: Unterphosphorsäure.

Phosphorigsäureanhydrid, Phosphortrioxyd: P^2O^3, wird erhalten durch Ueberleiten trockner Luft über schwach erhitzten, überschüssigen Phosphor. Dasselbe bildet weisse, voluminöse, amorphe Flocken von knoblauchartigem Geruche. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Phosphorsäureanhydrid. In Wasser löst es sich unter Erwärmung und Abscheidung eines rothgelben, amorphen Körpers zu phosphoriger Säure:

$$P^2O^3 + 3H^2O = 2H^3PO^3.$$

Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd: P^2O^5. Diese Verbindung entsteht durch Verbrennen von Phosphor in überschüssiger trockner Luft oder im Sauerstoff. Das Anhydrid setzt sich dabei in lockeren, weissen Flocken am Boden und an den Wänden des betreffenden Gefässes an; dasselbe muss mit möglichster Schnelligkeit in vollkommen trockne Gefässe gebracht werden. Die reine Verbindung ist ohne Einwirkung auf trocknes Lackmuspapier. Sie ist äusserst hygroskopisch und wird daher häufig zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten verwendet. In Wasser löst sich das Phosphorsäureanhydrid mit zischendem Geräusche zu Metaphosphorsäure:

$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Die von dem Phosphor sich ableitenden Säuren stehen ihrer Constitution nach in naher Beziehung zu einander. Sie leiten sich am einfachsten von einer hypothetischen, bisher noch nicht dargestellten Verbindung H^3PO: $O = P \begin{smallmatrix} / H \\ - H \\ \backslash H \end{smallmatrix}$, welche in ihrer Zusammensetzung dem Phosphoroxychlorid: $POCl^3$: $O = P \begin{smallmatrix} / Cl \\ - Cl \\ \backslash Cl \end{smallmatrix}$, entspricht, ab. Denkt man

sich in jener hypothetischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt, so gelangt man zu der einbasischen unterphosphorigen Säure: $O = P\left<\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}\right.$, denkt man sich in gleicher Weise zwei Atome Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt, so ergiebt sich die zweibasische phosphorige Säure: $O = P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix}\right.$, und schliesslich durch Ersatz der vorhandenen drei Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, die dreibasische Phosphorsäure: $O = P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$. Also:

$O = P\left<\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$O = P\left<\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}\right.$	$O = P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix}\right.$	$O = P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$
H^3PO	H^3PO^2	H^3PO^3	H^3PO^4
Hypothetisch	Unterphosphorige Säure. Einbasisch	Phosphorige Säure. Zweibasisch	Phosphorsäure. Dreibasisch

Von der dreibasischen Phosphorsäure leiten sich durch Austritt von Wasser die zwei anhydrischen Säuren $H^4P^2O^7$: Pyrophosphorsäure, und HPO^3: Metaphosphorsäure, in einfachster Weise ab. Erhitzt man die Phosphorsäure auf 200 bis 300°, so tritt aus zwei Molecülen derselben, unter Bildung von vierbasischer Pyrophosphorsäure, ein Molecül Wasser aus.

$$2\,H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$$

$$O{=}P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right>P{=}O = H^2O + O{=}P\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}\overset{O}{\frown}\begin{matrix}HO-\\HO-\end{matrix}P{=}O$$

2 Mol. Phosphorsäure — Wasser — 1 Mol. Pyrophosphorsäure. Vierbasisch

Wird die Phosphorsäure bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so entsteht die zweite anhydrische Säure, die einbasische Metaphosphorsäure: HPO^3, indem aus einem Molecül Phosphorsäure ein Molecül Wasser austritt:

$$H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$$

$$O{=}P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = H^2O + O{=}P\left<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$$

1 Mol. Phosphorsäure — Wasser — 1 Mol. Metaphosphorsäure. Einbasisch

Die vierbasische Unterphosphorsäure entsteht durch Vereinigung gleicher Molecüle Phosphorsäure und phosphoriger Säure, unter Austritt eines Molecüles Wasser:

$$H^3PO^4 + H^3PO^3 = H^2O + H^4P^2O^6$$

$$O{=}P\left<\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HO\\HO\\H\end{matrix}\right>P{=}O = H^2O + O{=}P\left<\begin{matrix}OH\\ -\\ OH\end{matrix}\right. \cdot \left.\begin{matrix}HO\\ -\\ HO\end{matrix}\right>P{=}O$$

Die Basicität der Phosphorsäuren bemisst sich somit nach der Anzahl der darin vorhandenen Hydroxylgruppen; die verschiedenen Säuren sind somit, je nachdem sie ein-, zwei-, drei- oder viermal die Gruppe OH enthalten, als ein-, zwei-, drei- oder vierbasisch zu charakterisiren.

Unterphosphorsäure: $H^4P^2O^6$. Diese Säure bildet sich neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Aus dem dabei entstandenen syrupösen Säuregemische lässt sich das Natriumsalz der Unterphosphorsäure: $Na^2H^2P^2O^6 + 6H^2O$, durch eine kalt gesättigte Lösung von essigsaurem Natrium abscheiden. Unterphosphorsäure entsteht auch beim Kochen von Phosphor mit einer Lösung von Kupfernitrat, sowie mit einer salpetersäurehaltigen Lösung von Silbernitrat. Auch bei der Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure wird neben Phosphorsäure Unterphosphorsäure gebildet. Die Unterphosphorsäure, dargestellt durch Zerlegung ihres Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff oder ihres Baryumsalzes durch eine berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure, und Concentration der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, ist eine farb- und geruchlose, stark saure, syrupartige Flüssigkeit, deren wässerige Lösung ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden kann. Die concentrirte Säure zersetzt sich beim Erhitzen zu phosphoriger Säure und Pyrophosphorsäure. Die gleiche Zersetzung vollzieht sich bei längerer Aufbewahrung der Säure, sowie beim Verdunsten der wässerigen Lösung an der Luft. Mit Ammoniummolybdat und Salzsäure entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag; Ammoniummolybdat und Salpetersäure erzeugt jedoch in der Wärme den gelben Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat. Kaliumpermanganat führt die Unterphosphorsäure in neutraler oder in alkalischer Lösung in Pyrophosphorsäure über. Brom wirkt in der gleichen Weise oxydirend. In Silberlösung erzeugt die Säure einen weissen Niederschlag, welcher bei Kochhitze nicht geschwärzt wird. (Unterschied von unterphosphoriger, phosphoriger und Phosphorsäure.) Die Unterphosphorsäure ist eine vierbasische Säure, die sich mit einem Molecül Wasser zu einem krystallisirbaren Hydrate verbindet.

Unterphosphorige Säure: H^3PO^2. Die wässerige Lösung dieser Säure entsteht durch Zerlegung von unterphosphorigsaurem Baryum, welches beim Erhitzen von Phosphor mit Barythydratlösung gebildet wird, durch verdünnte Schwefelsäure. Durch vorsichtiges Eindampfen der wässerigen Lösung in einer Platinschale, wobei man die Temperatur, ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erst bei 110^0 erhält, sie dann allmälig auf 130^0 steigert, und schliessliches Abkühlen der erkalteten Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe unter 0^0, lässt sich die unterphosphorige Säure wasserfrei in grossen, bei $17{,}4^0$ schmelzenden, weissen Krystallblättern erhalten. Stärker erhitzt, zerfällt die unterphosphorige Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2H^3PO^2 = H^3PO^4 + PH^3.$$

Die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, in Folge dessen scheidet sie aus vielen Metallsalzlösungen, z. B. Gold- und Silberlösungen, Metall ab, indem sie sich dabei in Phosphorsäure verwandelt.

Obschon die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, ist sie doch nur eine einbasische Säure, da, wie oben erörtert, in derselben nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Ihre Salze werden Hypophosphite genannt. Dieselben sind sämmtlich in Wasser löslich; zum Theil sind sie gut krystallisirbar. Sie werden dargestellt durch Kochen von Phosphor mit starken

Basen [KOH, $NaOH$, $Ba(OH)^2$, $Ca(OH)^2$], oder durch Neutralisation der Säure selbst. Im trockenen Zustande sind die Hypophosphite an der Luft unveränderlich, auch ihre Lösungen lassen sich bei Luftabschluss ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen, dagegen nehmen sie bei Luftzutritt Sauerstoff auf, und verwandeln sich allmälig in phosphorsaure Salze. Durch lösliche Calcium-, Baryum- und Bleisalze werden die Salze der unterphosphorigen Säure nicht gefällt. (Unterschied von den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen.) Durch starkes Erhitzen werden sie, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff, zersetzt.

Phosphorige Säure: H^3PO^3. Die phosphorige Säure entsteht durch Lösen ihres Anhydrids in Wasser, sowie neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Am reinsten wird sie erhalten durch Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser:

$$PCl^3 + 3H^2O = 3HCl + H^3PO^3.$$

Hierzu ist es nicht nothwendig das reine Phosphortrichlorid darzustellen, sondern es genügt, Chlor so lange auf geschmolzenen Phosphor, der mit Wasser bedeckt ist, zu leiten, bis derselbe nahezu gelöst ist.

Dampft man eine solche Lösung ein, und steigert zuletzt die Temperatur auf 180°, so bleibt eine dickflüssige Masse zurück, welche allmälig zu Krystallen erstarrt, die bei 70° schmelzen. Ueber 180° erhitzt, zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$4H^3PO^3 = 3H^3PO^4 + PH^3.$$

Die Krystalle der phosphorigen Säure lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren, allmälig Sauerstoff absorbirenden Flüssigkeit. Schneller als durch die directe Einwirkung des Sauerstoffs wird die phosphorige Säure durch die Halogene, durch Salpetersäure und durch andere Oxydationsmittel in Phosphorsäure verwandelt. Sie ist ebenso wie die unterphosphorige Säure ein kräftiges Reductionsmittel; sie scheidet daher, ebenso wie ihre Salze, aus Lösungen von Silbernitrat, Mercuronitrat und Goldchlorid die betreffenden Metalle beim Erwärmen ab. Quecksilberchloridlösung wird zu Quecksilberchlorür (Calomel) reducirt:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl^2} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{H^3PO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{H^3PO^4}$$

Das Verhalten der phosphorigen Säure zu Quecksilberchlorid und zu Silbernitrat dient zu ihrer Erkennung.

Die phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure, da von den darin vorhandenen drei Atomen Wasserstoff sich nur zwei leicht durch Metall ersetzen lassen, ein Verhalten, welches in der Formel $O=P\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, die zwei Hydroxylgruppen enthält, eine Erklärung findet. Das dritte Wasserstoffatom ist nur sehr schwierig durch Metall zu ersetzen, dagegen ist es gelungen, in der phosphorigen Säure drei Atome Wasserstoff gegen organische Radicale, z. B. Aethyl: C^2H^5, auszutauschen, so dass die Möglichkeit einer Dreibasicität, welche eine Stütze in der Bildungsweise der freien Säure aus Phosphortrichlorid finden würde, nicht ausgeschlossen ist. Die Dreibasicität der phosphorigen Säure, welche sich besonders in den ätherartigen Verbindungen derselben documentirt, würde auch in der Annahme der Existenz einer, mit obiger zweibasischen Säure isomeren dreibasischen Säure: $P(OH)^3$, eine einfache Erklärung finden. Die

Salze der phosphorigen Säure würden sich dann von der zweibasischen, die Aether dagegen von der dreibasischen Säure ableiten.

Die Salze der phosphorigen Säure werden Phosphite genannt. Von denselben sind die Alkalisalze in Wasser löslich, alle anderen aber schwerlöslich. Erhitzt, gehen die Phosphite unter Wasserstoffentwickelung in pyrophosphorsaures Salz über, einzelne unter gleichzeitiger Bildung von Phosphormetall und Phosphorwasserstoff.

Phosphorsäure: H^3PO^4.

(Moleculargewicht: 98.)

(In 100 Thln., P: 31,63; O: 65,31; H: 3,06;) oder (P^2O^5: 72,45; H^2O: 27,55.)

Syn.: *Acidum phosphoricum*, dreibasische Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure.

Geschichtliches. Das Verdienst der Entdeckung der Phosphorsäure und der ersten Bestimmung ihrer Eigenschaften gebührt Marggraf: 1746. Graham lehrte 1833 gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure bezüglich ihrer Basicität und Constitution von einander unterscheiden.

Vorkommen. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher nicht aufgefunden worden, dagegen finden sich die phosphorsauren Salze, wie bereits unter Phosphor erörtert ist, sehr verbreitet im Mineralreiche, sowie im Thier- und Pflanzenreiche.

Bildung. Die Phosphorsäure bildet sich allmälig beim Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser, und zwar aus der zunächst entstandenen Metaphosphorsäure (s. S. 313); sie entsteht ferner bei der Zersetzung von Phosphorpentachlorid und von Phosphoroxychlorid durch Wasser (s. S. 312), sowie bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft und durch Salpetersäure. Je nach dem Material, aus welchem die Phosphorsäure in praxi bereitet wird, unterscheidet man im Handel Phosphorsäure aus Knochen dargestellt: *Acidum phosphoricum ex ossibus*, und Phosphorsäure, durch Oxydation von Phosphor gewonnen: *Acidum phosphoricum e phosphoro.*

I. *Acidum phosphoricum ex ossibus.* Behufs Gewinnung der Phosphorsäure aus den Knochen digerirt man 3 Thle. Knochenasche mit einem Gemische aus 3 Thln. englischer Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser einige Tage lang unter Anwendung von Wärme. Das in den Knochen enthaltene neutrale Calcium- und Magnesiumphosphat wird durch die Schwefelsäure im Wesentlichen in freie Phosphorsäure und Calcium- und Magnesiumsulfat zerlegt:

$$\underset{\text{Calciumphosphat}}{Ca^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2\,H^3PO^4} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{3\,CaSO^4}$$

$$\underset{\text{Magnesiumphosphat}}{Mg^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2\,H^3PO^4} + \underset{\text{Magnesiumsulfat}}{3\,MgSO^4}$$

Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat durch Filtration getrennte Lösung wird zunächst stark eingedampft, dann noch mit etwas Schwefelsäure

versetzt, um den als saures Calciumphosphat gelöst gebliebenen Kalk als Calciumsulfat abzuscheiden, und schliesslich die Säure bis zum schwachen Glühen erhitzt, nachdem sie zuvor durch Abgiessen von dem ausgeschiedenen Calciumsulfate getrennt worden war. Der Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die geklärte Flüssigkeit abermals eingedampft, längere Zeit auf 300° erhitzt, um die freie Schwefelsäure zu verjagen, sodann nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und endlich zur gewünschten Concentration eingedampft.

Die auf obige Weise erzielte Phosphorsäure enthält stets kleinere oder grössere Mengen von saurem Calcium- und Magnesiumphosphat und von Calcium- und Magnesiumsulfat, Verunreinigungen, welche sowohl auf Zusatz von Alkohol, als auch durch Neutralisation mit Ammoniak abgeschieden werden. Man hat versucht, die Säure von diesen Beimengungen durch Mischen mit Alkohol zu befreien, ohne jedoch dadurch ein reines Präparat zu erzielen. Auch durch Ueberführung des Phosphorsäuregehaltes der in Salpetersäure gelösten Knochenasche in Bleiphosphat, durch Fällung mit Bleiacetat, und Zerlegung des gut ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, hat man versucht, Phosphorsäure aus Knochen zu bereiten.

Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure findet nur für technische Zwecke und zur Darstellung von Natriumphosphat Verwendung.

II. *Acidum phosphoricum e phosphoro seu officinale.* a) Durch Zerfliessenlassen von Phosphor an feuchter Luft (*Acidum phosphoricum per deliquium s. phosphaticum*). Um Phosphorsäure auf diese zwar langwierige, aber gefahrlose Weise zu bereiten, bringt man die Phosphorstangen in eine Anzahl unten verengter Glasröhren *ab* (Fig. 116), legt dieselben in einen Glas-


Fig. 116. Fig. 117.





trichter, welcher auf einer etwas Wasser enthaltenden Flasche steht, setzt in die Mitte derselben einen kleinen Porcellantiegel mit Wasser und bedeckt das Ganze mit einer tubulirten, nur lose verschlossenen, nach unten offenen Glocke (Fig. 117). Die durch die langsame Oxydation des Phosphors gebildete phosphorige Säure tropft in dem Maasse, wie die Phosphorstangen allmälig verschwinden, in die untergestellte Flasche ab. An Stelle dieses leicht zu construirenden Apparates kann man sich auch folgender Vorrichtung bedienen: Die zu oxydirenden Phosphorstangen werden in einer geräumigen Porcellanschale auf feuchtes, zerstossenes Glas, jedoch so, dass dieselben einander nicht berühren, gelegt, und das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt an einen feuchten,

kühlen Ort bis zum Verschwinden der Phosphorstangen, gestellt. Die so gewonnene, aus einem Gemische von Unterphosphorsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure bestehende Säure, ist behufs Ueberführung in Phosphorsäure, nachdem sie nöthigenfalls zuvor durch Eindampfen etwas concentrirt worden ist, mit etwas Salpetersäure in einer Porcellanschale zu kochen:

$$3H^3PO^3 + 2HNO^3 = 3H^3PO^4 + H^2O + 2NO$$

Phosphorige Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Wasser, Stickoxyd

Die vollständige Ueberführung der Säure in Phosphorsäure giebt sich daran zu erkennen, dass eine Probe derselben nach der Verdünnung mit Wasser, weder Silbernitratlösung reducirt, noch in verdünnter Quecksilberchloridlösung beim Erwärmen eine Abscheidung von Quecksilberchlorür bewirkt. Ueber die weitere Behandlung siehe unter b).

b) Durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure. Zur Bereitung der officinellen Phosphorsäure bringt man in einen langhalsigen, mit flachem Boden versehenen Kolben 12 Thle. officineller Salpetersäure (30 Proc. HNO^3) und einen Theil gewöhnlichen, mit destillirtem Wasser abgespülten Phosphors. Man setzt alsdann den Kolben, bedeckt mit einem Trichter, auf ein flaches Sandbad und erwärmt allmälig. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 80 bis 90° gestiegen ist, tritt allmälig eine Reaction zwischen dem Phosphor und der Salpetersäure ein, indem sich ersterer auf Kosten der Salpetersäure, welche dabei zu Stickoxyd reducirt wird, zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt. Ist die angewendete Salpetersäure sehr concentrirt (50 bis 65 Proc. HNO^3), so wird nur Stickoxyd und Phosphorsäure gebildet:

$$3P + 5HNO^3 + 2H^2O = 3H^3PO^4 + 5NO$$

Phosphor, Salpetersäure, Wasser, Phosphorsäure, Stickoxyd

Die Anwendung von derartig concentrirter Salpetersäure ist jedoch für die Darstellung der Phosphorsäure nicht zu empfehlen, da die Reaction mit solcher Heftigkeit verläuft, dass nicht selten Entzündung des Phosphors, ja sogar Explosion eintritt.

Hat die angewendete Salpetersäure dagegen nur obige Concentration (30 Proc. HNO^3), so wird der Phosphor bei genügender Vorsicht ohne Gefahr allmälig oxydirt, und zwar entsteht neben Phosphorsäure stets phosphorige Säure und neben Stickoxyd auch wenig Untersalpetersäure:

$$3P + 5HNO^3 + 2H^2O$$

Phosphor, Salpetersäure, Wasser

$$= 2H^3PO^4 + H^3PO^3 + 4NO + NO^2$$

Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Stickoxyd, Untersalpetersäure

Bei letzterer Bereitungsweise füllt sich der Kolben zunächst mit röthlichgelben Dämpfen, da ein Theil des Stickoxyds durch den vorhandenen Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird, dieselben werden jedoch bald durch einen gelblichweissen, aus einem Gemisch von Stickoxyd, Untersalpetersäure und phosphoriger Säure bestehenden Dampf verdrängt. Sollte in Folge zu starker Erwärmung die Einwirkung eine zu heftige werden, so nimmt man den Kolben einige Zeit von dem Sandbade ab. Zur besseren Vertheilung des geschmolzenen Phosphors kann man in den Kolben eine Schicht grob gestossenen, mit Königswasser ausgekochten und alsdann gut ausgewaschenen Glases bringen. An Stelle des Kolbens lässt sich auch eine geräumige Retorte mit Vorlage anwenden, wobei man die überdestillirende Salpetersäure von Zeit zu Zeit zurückgiessen kann.

Ist der Phosphor nahezu vollständig gelöst, so lässt man erkalten, giesst die saure Flüssigkeit in eine Porcellanschale mit ächter, unversehrter Feldspathglasur und dampft sie über freiem Feuer oder auf dem Sandbade an einem gut ventilirten Orte ein. Sobald die Flüssigkeit eine genügende Concentration erlangt hat, wirkt die durch das Eindampfen concentrirter gewordene Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe oxydirend auf die noch vorhandene phosphorige Säure ein. Sollte die in der Flüssigkeit vorhandene Salpetersäure zur Umwandlung der phosphorigen Säure nicht ausreichen, so fügt man zu der eingedampften Säure von Zeit zu Zeit eine kleine Menge Salpetersäure, bis eine Reaction auf phosphorige Säure nicht mehr eintritt. Um letzteres zu constatiren, nimmt man einige Tropfen mit einem Glasstabe aus der Schale heraus, verdünnt mit etwas Wasser, theilt in zwei Theile und versetzt den einen mit etwas Silbernitratlösung, den anderen mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung. Erwärmt man alsdann beide Flüssigkeiten gelinde, so darf sich im ersteren Falle keine Schwärzung — Abscheidung von Silber —, im letzteren keine weissliche Trübung — Abscheidung von Quecksilberchlorür — bemerkbar machen (vergl. S. 316). Ist die Phosphorsäure von phosphoriger Säure befreit, so ist zunächst die Salpetersäure durch weiteres Erhitzen zu entfernen. Dieser Punkt lässt sich einestheils daran erkennen, dass die erhitzte Flüssigkeit beim Umrühren keine orangefarbenen Dämpfe mehr exhalirt, anderentheils und zwar empfindlicher in der Weise, dass man einige Tropfen der Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt, einen Tropfen verdünnte Indigolösung zugiebt und das Gemisch zum Kochen erwärmt. Es darf die blassbläuliche Färbung nicht verschwinden, anderenfalls ist noch Salpetersäure vorhanden und das Erhitzen weiter fortzusetzen. Zur weiteren Controle kann auch mit gleicher Empfindlichkeit die Eisenvitriolreaction (s. unten) Verwendung finden.

Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit, welche durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure erhalten wird, beobachtet man bisweilen, in Folge mangelnder Salpetersäure, eine Schwärzung. Dieselbe rührt von ausgeschiedenem Arsen her, welches durch Einwirkung der vorhandenen phosphorigen Säure auf die aus dem Arsen des Phosphors gebildete Arsensäure entstanden ist:

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H^3AsO^4} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{5\,H^3PO^3} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{5\,H^3PO^4} + \underset{\text{Arsen}}{2\,As} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Unter Umständen kann sogar bei dem Eindampfen bei Mangel an Salpetersäure eine Entwickelung von selbstentzüntlichem Phosphorwasserstoff, in Folge der Zersetzung der phosphorigen Säure, eintreten:

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4\,H^3PO^3} = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{PH^3} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{3\,H^3PO^4}$$

Die von phosphoriger Säure und Salpetersäure freie Phosphorsäure ist noch von Arsen, welches dem Phosphor stets beigemengt ist und in Folge der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure in lösliche Arsensäure übergeführt wird, zu befreien. Zu diesem Behufe ist die eingedampfte Säure mit der fünffachen Menge destillirten Wassers zu verdünnen, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen und 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte (30 bis 40°) bei Seite zu stellen.

Das abgeschiedene Schwefelarsen:

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H^3AsO^4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{5\,H^2S} = \underset{\text{Schwefelarsen}}{As^2S^3} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H^2O}$$

wird durch Filtration getrennt und die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs im Wasserbade eingedampft, um schliesslich nach dem Erkalten durch Verdünnung mit Wasser auf das gewünschte specifische Gewicht gebracht zu werden.

Ist man nicht durch Zerfliessenlassen von Phosphor in der unter a) beschriebenen Weise — eine Vorrichtung, welche man am besten in fortwährender Thätigkeit lässt — im Besitz eines Gemisches von Phosphorsäure, phosphoriger Säure und Unterphosphorsäure, so kann man sich zur raschen Darstellung kleiner Mengen Phosphorsäure auch des amorphen Phosphors bedienen, dessen Oxydation sehr schnell und ohne jede Gefahr bewirkt wird. Zu diesem Behufe bringt man in einem geräumigen Kolben 1 Thl. amorphen Phosphors und 12 Thle. officineller Salpetersäure, erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Einwirkung, hebt dann den Kolben von dem Wasserbade ab und erwärmt erst dann wieder, wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist. Sollte die Einwirkung so stark werden, dass ein Uebersteigen droht, so lässt sich dieselbe durch Zugiessen von etwas Wasser sofort mässigen. Ist aller Phosphor gelöst, so ist die Flüssigkeit, wie oben erörtert, von phosphoriger Säure, Salpetersäure und Arsensäure zu befreien.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Phosphor lässt sich wesentlich beschleunigen durch einen geringen Zusatz von Brom oder von Jod. Bringt man letztere Halogene mit Phosphor, der sich unter Wasser befindet, zusammen, so wird zunächst Phosphorbromür, PBr^3, oder Phosphorjodür, PJ^3, gebildet, die ihrerseits jedoch durch das vorhandene Wasser in Brom-, bezüglich Jodwasserstoff und phosphorige Säuren zersetzt werden. Fügt man der Mischung alsdann Salpetersäure zu, so wird die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt, der Bromwasserstoff und Jodwasserstoff dagegen durch die Salpetersäure unter Abscheidung von Brom, bezüglich Jod zerlegt. Das regenerirte Brom oder Jod wirkt alsdann in der gleichen Weise von Neuem wieder auf den noch unverändert gebliebenen Phosphor ein:

$$P + Br^3 = PBr^3$$
$$PBr^3 + 3H^2O = H^3PO^3 + 3BrH$$
$$H^3PO^3 + 3HBr + 5HNO^3 = H^3PO^4 + 3Br + 5NO^2 + 4H^2O.$$

Je nach der Concentration der Salpetersäure und der Menge des zugesetzten Broms, verläuft die Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit, oder ohne jede Gefahr. Ein Theil des zugefügten Jods veranlasst auch eine theilweise Ueberführung des Phosphors in die amorphe, rothe Modification, welche, wie bereits oben erwähnt ist, sehr leicht von der Salpetersäure angegriffen wird. Letzteres Verfahren gelangt nach Markoe am geeignetsten in folgender Weise zur Ausführung: In einem Kolben, welcher nur zur Hälfte von der Mischung angefüllt wird, übergiesse man 60 g Phosphor mit 215 g Wasser, füge alsdann 0,5 g Jod und schliesslich allmälig 3 g Brom, gelöst in 120 g Wasser, zu. Ist die Einwirkung beendet, so setze man der erkalteten Mischung allmälig 385 g Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. zu, verschliesse den Kolbenhals mit einem Trichter, stelle den Kolben in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und überlasse das Gemisch 24 Stunden sich selbst. Ist nach dieser Zeit nicht sämmtlicher Phosphor gelöst, so ist der Kolben gelinde im Wasserbade zu erwärmen. Die erzielte Lösung ist schliesslich in einer gut glasirten Porcellanschale durch Verdampfen von Salpetersäure, Brom und Jod, und schliesslich, wie oben erörtert, von Arsen zu befreien.

1 Thl. Phosphor müsste theoretisch 15,8 Thle. 20 Proc. H^3PO^4 enthaltender Säure liefern, die praktische Ausbeute übersteigt jedoch kaum 12 bis 13 Thle.,

da der Phosphor nie vollkommen rein ist und stets etwas an phosphoriger Säure durch Verdampfung verloren geht:

$$P : H^3PO^4 = 1 : x;\ x = 3{,}16$$
$$31 \quad 98$$
$$20 : 100 = 3{,}16 : x;\ x = 15{,}8$$

Um aus der auf die eine oder die andere Weise erhaltenen wässerigen Lösung von Phosphorsäure die reine Säure zu erhalten, dampft man dieselbe bis zum Syrup (spec. Gew. 1,75) ein, und überlässt letzteren, geschützt vor Feuchtigkeit so lange sich selbst, bis er zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist. Fügt man zu der frisch bereiteten syrupdicken Phosphorsäure eine geringe Menge krystallisirter Säure, so beginnt die Krystallisation augenblicklich und schreitet dann rasch durch die ganze Masse fort.

Eigenschaften. Die Phosphorsäure bildet im reinen, wasserfreien Zustande durchsichtige, dem rhombischen Systeme angehörende Krystalle, welche bei 38,6° schmelzen. An feuchter Luft zerfliessen dieselben rasch zu einer farblosen, syrupartigen Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke. Auch in Alkohol lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit. Ueber 200° erhitzt, verwandelt sich die Phosphorsäure unter Wasserabgabe in Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$,

$$2\,H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7,$$

letztere liefert unter weiterem Verlust von Wasser beim schwachen Glühen Metaphosphorsäure, HPO^3, welche beim intensiven Glühen sich langsam verflüchtigt:

$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2\,HPO^3.$$

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind, die übrigen Salze derselben sind meistens schwer oder unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Salz- und Salpetersäure. Die Salze der Phosphorsäure werden Phosphate genannt. Die Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, je nachdem in ihr ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt sind. Ist nur ein Atom Wasserstoff durch Metall vertreten, so bezeichnet man ein solches Salz als ein primäres oder einbasisches oder zweifach saures, sind zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt, so heisst dasselbe ein secundäres oder zweibasisches oder einfach saures, und sind schliesslich alle drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt, so nennt man dasselbe ein tertiäres oder dreibasisches oder neutrales Salz. Z. B.:

$O = P\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$	$O = P\begin{cases} ONa \\ OH \\ OH \end{cases}$	$O = P\begin{cases} ONa \\ ONa \\ OH \end{cases}$	$O = P\begin{cases} ONa \\ ONa \\ ONa \end{cases}$
Phosphorsäure	Primäres oder einbasisches oder zweifachsaures Natriumphosphat	Secundäres oder zweibasisches oder einfachsaures Natriumphosphat.	Tertiäres oder neutrales oder dreibasisches Natriumphosphat

In ähnlicher Weise leiten sich die Salze zweiwerthiger Elemente von zwei Molecülen Phosphorsäure ab. Z. B.:

$\begin{array}{l} O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \end{array}$	$\begin{array}{l} O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \!\!> Ca \\ O = P \begin{cases} O \\ OH \\ OH \end{cases} \end{array}$	$\begin{array}{l} O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \!\!> Ca \\ O = P \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \!\!> Ca \end{array}$	$\begin{array}{l} O = P \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \!\!> Ca \;\; > Ca \\ O = P \begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases} \!\!> Ca \end{array}$
2 Mol. Phosphorsäure	Saures oder einbasisches Calciumphosphat	Zweibasisches oder secundäres Calciumphosphat	Neutrales oder dreibasisches Calciumphosphat

Die in Wasser löslichen dreibasischen Phosphate reagiren stark alkalisch, die zweibasischen sehr schwach alkalisch, die einbasischen dagegen stark sauer. Ueber die Darstellungsweise der verschiedenen Phosphate siehe unter den Alkali- und alkalischen Erdphosphaten etc. Die neutralen oder dreibasischen Phosphate werden beim Glühen nicht verändert; die secundären oder zweibasischen werden, wenn die Base eine nicht flüchtige ist, durch Glühen unter Wasserabgabe in Pyrophosphate, die primären oder einbasischen in Metaphosphate verwandelt:

$2\,Na^2HPO^4$	=	H^2O	+	$Na^4P^2O^7$
Zweibasisches Natriumphosphat				Natriumpyrophosphat
NaH^2PO^4	=	H^2O	+	$NaPO^3$
Einbasisches Natriumphosphat				Natriummetaphosphat

Ueber die Darstellung der verschiedenen Phosphate siehe diese selbst.

Erkennung. Die Phosphorsäure und ihre Salze charakterisiren sich durch eine Reihe bemerkenswerther Reactionen. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der freien Säure, sowie aus den neutralen Lösungen der in Wasser löslichen Salze, fällt Silbernitrat gelbes Silberphosphat: Ag^3PO^4, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; Eisenchlorid fällt gelblich-weisses Ferriphosphat: $FePO^4$, löslich in Salzsäure, ebenso in überschüssigem Eisenchlorid, unlöslich dagegen in Essigsäure; Blei-, Calcium-, Baryumsalze, sowie überhaupt alle neutralen Salze, mit Ausnahme der der Alkalimetalle, geben mit neutralen phosphorsauren Salzen Niederschläge, welche in Mineralsäuren löslich sind.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der löslichen phosphorsauren Salze gegen ein Gemisch von Magnesiumsulfat, Chlorammonium und Ammoniak (Magnesiamixtur), welches in nicht zu verdünnten Lösungen der Phosphate sofort, in sehr verdünnten erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat: $MgNH^4PO^4 + 6\,H^2O$, liefert, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Säuren, sogar in Essigsäure. Arsensäure liefert eine sehr ähnliche Reaction. Uranylnitrat und Uranylacetatlösung fällt aus neutralen oder essigsauren Lösungen der phosphorsauren Salze gelbes Uranylphosphat: $(UrO^2)HPO^4 + 3\,H^2O$. Die in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze werden leicht durch eine viel freie Salpetersäure enthaltende Lösung von Ammoniummolybdat (siehe unten) erkannt. Bringt man eine salpeter-

saure Lösung des betreffenden Salzes oder eine nur Spuren von Phosphorsäure enthaltende, mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniummolybdatlösung zusammen und erwärmt die Mischung gelinde, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat: $(3(NH^4)^2O + P^2O^5 + 22MoO^3 + 12H^2O)$, nach Rammelsberg, bei Gegenwart überschüssiger Molybdänlösung unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich dagegen in Ammoniak. Diese Reaction empfiehlt sich zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure, namentlich in Gesteinen etc. Arsensäure ist jedoch zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, da sie auch in diesem Falle eine der Phosphorsäure sehr ähnliche Reaction liefert. Eiweisslösung wird durch freie Phosphorsäure nicht coagulirt.

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

a) Gewichtsanalytisch. Ist die Phosphorsäure im freien Zustande oder an ein Alkali gebunden vorhanden, so scheidet man dieselbe behufs quantitativer Bestimmung am geeignetsten als Ammonium-Magnesiumphosphat ab, und bringt sie als Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$, zur Wägung. Zu diesem Behufe wird die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung des phosphorsauren Salzes mit einem genügenden Quantum vorräthig zu haltender Magnesiamixtur (auf 0,1 g P^2O^5 circa 10 ccm Magnesiamixtur) allmälig versetzt, hierauf noch $\frac{1}{3}$ des Gesammtvolums der Flüssigkeit an 10 Proc. NH^3 enthaltendem Salmiakgeist zugefügt, und die Mischung 3 bis 4 Stunden bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag ist alsdann auf einem Filter zu sammeln, und mit einem Gemische aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch anfänglich schwaches, dann starkes Glühen in Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$, übergeführt und als solches gewogen.

Die Magnesiamixtur ist in folgender Weise zu bereiten:

100 Thle. krystallisirten Chlormagnesiums[1])
(oder an dessen Stelle 45 Thle. Magnesiumcarbonat in Salzsäure qu. s. gelöst)
140 Thle. Chlorammonium,
700 „ 10-proc. Salmiakgeist,
1500 „ Wasser.

Nachdem die Lösung einige Tage gestanden hat, wird sie filtrirt.

Die Berechnung der gefundenen Menge Magnesiumpyrophosphat auf Phosphorsäure geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(142)}{P^2O^5} = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x$$

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind, löst man dieselben in verdünnter Salpetersäure, fällt die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdatlösung, löst dann den gut ausgewaschenen Nieder-

---

[1]) Nicht schwefelsaures Magnesium, welches für verschiedene Bestimmungen unbrauchbar ist.

schlag von Ammoniumphosphomolybdat in Ammoniak, und fällt schliesslich die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur.

Die Lösung des Ammoniummolybdats bereitet man durch Auflösen von 150 g käuflichen Ammoniummolybdats in wenig Ammoniak, Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 1 Liter und Eingiessen dieser Flüssigkeit unter Umrühren in 1 Liter officineller Salpetersäure[1]) (vom spec. Gew. 1,185).

Die weitere Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Die salpetersaure Lösung des zu bestimmenden phosphorsauren Salzes wird mit einem Ueberschusse obiger Lösung versetzt — auf 0,1 g P^2O^5 100 ccm Molybdänlösung[2]) —, 4 bis 6 Stunden bei 50° digerirt, der gelbe Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt und mit einem Gemische aus 1 Thle. obiger Molybdänlösung und 3 Thln. Wasser ausgewaschen. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird hierauf auf dem Filter in wenig warmer Ammoniakflüssigkeit (1 : 3 verdünnt) gelöst, das Filter mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat annähernd mit Salzsäure neutralisirt, alsdann unter Umrühren durch allmäliges Eintröpfeln mit einem genügenden Quantum Magnesiamixtur (auf 0,1 g P^2O^5 10 ccm obiger Mischung) und schliesslich mit $^1/_3$ Volum Ammoniak versetzt. Das gefällte Ammonium-Magnesiumphosphat ist wie oben beschrieben als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung und zur Berechnung zu bringen. Es wird sich jedoch empfehlen, das Magnesiumpyrophosphat schliesslich zur Entfernung von Spuren mitgefällter Molybdänsäure im Gebläse zu glühen.

In den Calciumphosphaten lässt sich die Phosphorsäure auch ohne Anwendung von Ammoniummolybdatlösung bestimmen, indem man das Calcium zunächst in essigsaurer Lösung durch Oxalsäure als Calciumoxalat abscheidet und alsdann in dem Filtrate die Phosphorsäure, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, mit Magnesiamixtur bestimmt. Zu diesem Zwecke löst man das Calciumphosphat in Salzsäure, fügt der mit Wasser verdünnten Lösung so viel Ammoniak zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht und setzt alsdann eine zur Abscheidung des Calciums genügende Menge Oxalsäurelösung zu. Hierauf mache man die Mischung mit Ammoniak alkalisch und unmittelbar darauf mit Essigsäure wieder sauer. Nach dem Absetzen werde das gebildete Calciumoxalat gesammelt, ausgewaschen und dann in dem nöthigenfalls etwas eingedampften Filtrate, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, die Phosphorsäure mittelst Magnesiamixtur, wie oben erörtert ist, abgeschieden.

b) Maassanalytisch. Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure, welche hauptsächlich zur Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes in den sogenannten Superphosphaten Verwendung findet, beruht auf der Abscheidung derselben in essigsaurer Lösung durch Uranylnitrat oder Uranylacetat in der Kochhitze. Zur Markirung des zur Fällung erforderlichen Quantums an Uranlösung dient das gelbe Blutlaugensalz, welches den kleinsten Ueberschuss daran durch eine bräunliche Färbung anzeigt. Das in den Superphosphaten enthaltene, lösliche saure Calciumphosphat: $CaH^4P^2O^8$, setzt sich unter diesen Bedingungen in nachstehender Weise um:

$$CaH^4(PO^4)^2 + 2[(UrO^2)(NO^3)^2] = 2[(UrO^2)HPO^4] + 2HNO^3 + Ca(NO^3)^2$$

Saures Calcium-phosphat	Uranylnitrat	Uranylphosphat	Salpeter-säure	Calcium-nitrat

[1]) Nicht umgekehrt.

[2]) Fügt man der mit Molybdänlösung versetzten Phosphatlösung soviel Ammoniumnitrat hinzu, dass die Mischung 15 Proc. von letzterem Salze enthält, so genügt schon etwa die Hälfte der sonst zur Ausfällung nöthigen Molybdänlösung.

Die Wirkung des gelben Blutlaugensalzes beruht auf folgender Gleichung:

$$2[(UrO^2)(NO^3)^2] + K^4Fe(CN)^6 = 2(UrO^2)Fe(CN)^6 + 4KNO^3$$

Uranylnitrat — Ferrocyankalium — Ferrocyanuranyl — Kaliumnitrat

An Lösungen sind zu dieser Bestimmung erforderlich:

1) Eine Lösung von 35 bis 37 g salpetersauren oder essigsauren Urans (ungefähr gewogen) auf 1 Liter Wasser. Benutzt man salpetersaures Uran, so fügt man der Flüssigkeit noch 3 bis 4 g Natriumacetat zu, um die freie Salpetersäure zu binden. Hat man essigsaures Uran angewandt, so fügt man noch 4 bis 7 g *Acetum concentratum* der Lösung zu, um die Haltbarkeit derselben zu erhöhen. Die so bereiteten Lösungen sind, ehe man zur Filtration und Titerstellung schreitet, einige Tage der Ruhe zu überlassen.

2) Eine Lösung von 100 g Natriumacetat[1]) in 100 g *Acetum concentratum* (beides ungefähr gewogen) und Wasser qu. s. zu 1 Liter.

3) Zur Titerstellung der Uranlösung ist ferner eine Lösung von neutralem Calciumphosphat in verdünnter Salpetersäure von genau bekanntem Gehalte erforderlich. Die Titerstellung der Uranlösung geschieht behufs Titration von Superphosphaten nicht gegen Natriumphosphat, sondern muss zur Erzielung genauer Resultate, gegen saures Calciumphosphat, unter Verhältnissen geschehen, die denen, welche in den Superphosphatlösungen obwalten, möglichst entsprechen. Eine derartige Lösung von Calciumphosphat ist zu bereiten durch Auflösen von circa 5,5 g bei 100° getrockneten chemisch reinen neutralen Calciumphosphats: $Ca^3(PO^4)^2$, in wenig Salpetersäure und Wasser q. s. zu 1 Liter. Das hierzu erforderliche Calciumphosphat bereitet man sich am besten selbst durch Fällung einer stark ammoniakalischen Calciumnitratlösung durch Natriumphosphat und anhaltendes Auswaschen des Niederschlages. Der Gehalt einer derartigen Lösung an P^2O^5 wird bestimmt, indem man 50 ccm davon in einem gewogenen Platinschälchen oder Platintiegel zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Ammoniak durchfeuchtet, nochmals eindampft, ihn hierauf glüht und wägt. Die Berechnung auf P^2O^5 geschieht in folgender Weise:

Angenommen, jene 50 ccm Calciumphosphatlösung haben einen Rückstand von 0,2535 g $Ca^3(PO^4)^2$ beim Glühen hinterlassen, so ist anzusetzen:

$$\underset{310}{Ca^3(PO^4)^2} : \underset{142}{P^2O^5} = 0{,}2535 : x; \quad x = 0{,}11612\ (P^2O^5).$$

Je 50 ccm jener Calciumphosphatlösung enthalten somit 0,11612 g P^2O^5 (entsprechend ungefähr einem Superphosphat von 12,5 Proc. P^2O^5).

Behufs Titerstellung der Uranlösung kann anstatt jener Lösung von Calciumphosphat in Salpetersäure auch die Lösung eines Superphosphates in Wasser Verwendung finden. Zu diesem Behufe zieht man 20 g eines circa $12^1/_2$ procentigen Superphosphates unter Zusatz von 20 g Natriumacetat und 20 g *Acetum concentratum* mit 1 Liter Wasser aus, filtrirt den Auszug nach einiger Zeit und bestimmt in 50 ccm dieser zur Titerstellung aufzubewahrenden Lösung mittelst Ammoniummolybdats (s. oben) gewichtlich den Gehalt an P^2O^5. Zur Controle führe man zwei Bestimmungen neben einander aus.

Soll der Titer der Uranlösung eingestellt werden, so werden 50 ccm einer der obigen, dem Gehalte an P^2O^5 nach genau bekannten Phosphatlösungen mit 10 ccm obiger Natriumacetatlösung[2]) in einer Kochflasche versetzt, und aus

[1]) Nach den Vereinbarungen der landwirthschaftlichen Versuchsstationen (1881) soll gegenwärtig Ammoniumacetat (100 g) an Stelle von Natriumacetat Verwendung finden.

[2]) Bezüglich Ammoniumacetatlösung.

einer Bürette alsdann unter Umschwenken cubikcentimeterweise Uranlösung zugelassen, bis nach dem Aufkochen ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen beim Auffallen auf ein Körnchen gepulverten gelben Blutlaugensalzes, welches sich in Stecknadelknopfgrösse auf einem weissen Porcellanteller befindet, eine braunrothe Zone erkennen lässt. Hat man so annähernd das zur Ausfällung erforderliche Quantum Uranlösung ermittelt, so nimmt man von Neuem 50 ccm Calciumphosphatlösung, versetzt sie mit 10 ccm Natriumacetatlösung [1]) und dann mit soviel Uranlösung, als nach der ersten Ermittelung nahezu zur Ausfällung der Phosphorsäure erforderlich war. Hierauf wird die Mischung zum Kochen erhitzt, und zu der kochenden Flüssigkeit noch tropfenweise (je $^1/_{10}$ ccm auf einmal) so viel Uranlösung gegeben, bis ein herausgenommener Tropfen mit Blutlaugensalz die braunrothe Reaction liefert. Diese Einstellung ist zwei- bis dreimal zu wiederholen, indem man jedesmal zu den angewendeten 50 ccm Calciumphosphatlösung, nach Zusatz von Natriumacetat, möglichst annähernd das zur vollständigen Ausfällung erforderliche Quantum Uranlösung zugiebt, erst dann zum Kochen erhitzt, und schliesslich nur die letzten Zehntelcubikcentimeter zu der stets kochenden Mischung zufliessen lässt.

Angenommen, es seien hierzu 19,3 ccm Uranlösung erforderlich gewesen, so würden dieselben 0,11612 g P^2O^5 entsprechen, wenn wie oben ermittelt die angewendeten 50 ccm Calciumphosphatlösung 0,11612 P^2O^5 enthielten, oder:

$$1 \text{ ccm Uranlösung} = 0{,}0060166 \text{ g } P^2O^5.$$

Die Uranacetatlösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren; die in der Praxis gewöhnlich angewendete Urannitratlösung erleidet dagegen hierdurch keine Veränderung.

Die maassanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure eines Superphosphates ist behufs Erzielung richtiger Resultate in folgender Weise zu bewirken: 20 g des Superphosphates werden in einer Reibschale mit Wasser übergossen, die zusammengeballten Klümpchen ohne starkes Aufdrücken zertheilt, in eine Literflasche gespült, diese bis zur Marke mit Wasser gefüllt, mit einem Stöpsel verschlossen, 2 Stunden unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und alsbald durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss filtrirt. Das Filtrat ist hierauf durch Zusatz von Natriumacetatlösung zu prüfen, ob ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen oder phosphorsaurer Thonerde entsteht. Sollte dies der Fall sein, so sind 200 ccm der filtrirten Superphosphatlösung mit 50 ccm obiger Natriumacetatlösung [1]) zu versetzen. Der entstandene Niederschlag ist alsdann durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss abzufiltriren, alsdann dreimal mit kochendem Wasser auszuwaschen, zu trocknen, zu glühen und 0,5 davon als P^2O^5 in Rechnung zu ziehen. Das Filtrat vom ausgefällten phosphorsauren Eisen — selbstredend ohne das Waschwasser — wird hierauf zur Titration mit Uranlösung benutzt (50 ccm des Filtrats = 40 ccm ursprünglicher Superphosphatlösung). Tritt auf Zusatz von Natriumacetat keine Fällung oder nur eine sehr schwache Trübung von ausgeschiedenem Eisen- und Aluminiumphosphat ein, so werden direct 50 ccm der Lösung nach Zusatz von 10 ccm Natriumacetatlösung [2]) mit Uranlösung titrirt. Auch hierbei wird es sich empfehlen, zwei Bestimmungen auszuführen, eine annähernde und danach eine endgültige zweite, bei der man das möglichst genau schon bei der ersten ermittelte Quantum Uranlösung

[1]) Nach den Vereinbarungen der landwirthschaftlichen Versuchsstationen (1881) soll gegenwärtig Ammoniumacetat an Stelle von Natriumacetat Verwendung finden.

[2]) Bezüglich Ammoniumacetatlösung.

gleich auf einmal zusetzt, dann erst zum Kochen erhitzt und schliesslich nur noch tropfenweise Uranlösung bis zur Endreaction (siehe oben) zufliessen lässt.

Angenommen 50 ccm einer Lösung von 20 g Superphosphat zu 1000 ccm haben zur Titration 20 ccm Uranlösung erfordert, so enthalten dieselben 20 × 0,0060166 = 0,120332 g P^2O^5, da 1 ccm Uranlösung 0,0060166 g P^2O^5 entspricht.

50 ccm Phosphatlösung	=	0,120332 g P^2O^5	
1000 „ „	=	2,40662 „ „	oder
20 g „	=	2,40662 „ „	
100 „ „	=	12,0332 „ „	

Wird vor der Titration, durch den Zusatz von Natriumacetat [1]), phosphorsaures Eisen ausgeschieden, so ist der Gehalt desselben an Phosphorsäure, wie oben erläutert, zu berechnen, und zu dem durch Titration gefundenen Phosphorsäuregehalte noch hinzuzufügen. Enthalten die Superphosphate mehr als 1 Proc. phosphorsaures Eisen oder Thonerde, so ist es besser, den Phosphorsäuregehalt gewichtsanalytisch durch Ammoniummolybdat etc. zu bestimmen. Bei letzteren Phosphaten, besonders bei Superphosphaten aus Lahnphosphoriten, wird es sich empfehlen, den wässerigen Auszug derselben nicht durch Anreiben im Mörser, sondern durch Auswaschen auf dem Filter zu bereiten.

Enthalten die zu untersuchenden Superphosphate gleichzeitig Ammoniumsalze, so ist an Stelle des gewöhnlich angewendeten Urannitrats Uranacetat anzuwenden, oder es ist der Titer der Urannitratlösung gegen Calciumphosphat unter Zusatz von Ammoniumacetatlösung (vergl. Anmerk. S. 326) einzustellen, oder endlich zu den mittelst Urannitrat- und Natriumacetatlösung gefundenen Procenten P^2O^5 noch 0,2 Proc. als Correctur zuzurechnen. Eine derartige Correctur ist in letzterem Falle erforderlich, da bei Gegenwart von Ammoniaksalzen die Endreaction etwas zu früh eintritt. Bei Benutzung von Uranacetatlösung wird das Eintreten der Endreaction durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht beeinflusst.

Sind die zu untersuchenden Superphosphate sehr reich — vielleicht 20 Proc. — an Phosphorsäure, so nimmt man von der wässerigen Lösung derselben nur 25 ccm oder man verdünnt, falls man doch vorziehen sollte 50 ccm zu nehmen, dieselben mit soviel Wasser, dass ungefähr eine $12^1/_2$ Proc. P^2O^5 haltige Lösung herauskommt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten oder anderen in Wasser unlöslichen Calciumphosphaten (Knochenmehl und Knochenasche) kann entweder durch Digestion derselben mit Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Ammoniummolybdatlösung geschehen, oder in der Weise zur Ausführung gelangen, dass man das Phosphat zunächst durch Digeriren oder Kochen mit Salzsäure in Lösung bringt, die filtrirte Lösung eindampft, den Rückstand mit etwas Salpetersäure aufnimmt und dann erst mit Molybdänlösung die Phosphorsäure fällt.

Phosphorite, welche eisenfrei sind oder nur wenig Eisen enthalten, lassen sich auch in folgender Weise aufschliessen und dann maassanalytisch bestimmen: 5 g des sehr feinen, gebeutelten Pulvers werden in einem Mörser mit 10 ccm 5 procentiger Schwefelsäure angerieben, fünf Minuten stehen gelassen, dann mit etwas Wasser verdünnt, absetzen gelassen, und die klare Flüssigkeit von dem Ungelösten in einen $^1/_4$ Literkolben abgegossen. Der Rückstand ist hierauf wiederholt mit Schwefelsäure anzureiben (in Summa vielleicht mit 100 ccm 5 Proc. enthaltender Schwefelsäure), das Ganze dann 4 bis 6 Stunden

[1]) Bezüglich Ammoniumacetatlösung.

stehen zu lassen und schliesslich auf 250 ccm zu verdünnen. Von dieser Lösung sind 25 oder 50 ccm nach vorherigem Zusatz von Natrium-, bezüglich von Ammoniumacetatlösung, wie oben beschrieben, mit Uranlösung zu titriren.

Soll in Knochenkohle die Phosphorsäure maassanalytisch bestimmt werden, so digerirt man 10 g derselben im fein gepulverten Zustande einige Zeit mit Salzsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, neutralisirt das saure Filtrat annähernd mit Natronlauge und verdünnt dasselbe schliesslich genau auf 1000 cmm. 50 ccm davon sind alsdann nach Zusatz von 10 ccm Ammonium- oder Natriumacetatlösung, wie oben erörtert, mit Uranlösung zu titriren.

Im Fischguano, Fleischdünger und ähnlichen organischen, stickstoffhaltigen Düngemitteln ist die organische Substanz von der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Ammoniummolybdatlösung, erst durch Oxydation mit Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu zerstören.

Die Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure", d. h. der Phosphorsäuremenge, welche in Düngemitteln in Gestalt von Zweibasisch-Calciumphosphat: $CaHPO^4 + 2H^2O$, vorhanden ist (sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure), kann nach den seither vorgeschlagenen und angewendeten Methoden nicht mit Genauigkeit und Sicherheit ausgeführt werden. Nach den Vereinbarungen der landwirthschaftlichen Versuchsstationen (1881) soll, falls eine derartige Bestimmung verlangt wird, die folgende Methode angewendet werden: 5 g unausgewaschenen Superphosphats werden unter Zerdrücken in einer Reibschale mit 100 ccm Petermann'scher Citratlösung[1]), in einen $\frac{1}{4}$ Literkolben gespült, die Mischung eine Stunde lang bei 40° C. digerirt, dann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, filtrirt und im Filtrate (in 50 bis 100 ccm desselben) die Phosphorsäure mittelst Magnesiamixtur (s. S. 324) bestimmt. Die nach diesen Angaben ermittelte Phosphorsäuremenge „die lösliche Phosphorsäure" entspricht der Summe der vorhandenen wasserlöslichen ($CaH^4P^2O^8$) und citratlöslichen ($CaHPO^4 + 2H^2O$) Phosphorsäure. Die Menge der letzteren würde sich als Differenz zwischen der nach vorstehenden Angaben gefundenen löslichen und der mittelst Uranlösung ermittelten wasserlöslichen Phosphorsäure (s. S. 327) ergeben.

Nach Vorschlag rheinischer Versuchsstationen (1885) soll die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten, d. h. der Summe von wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure, in folgender Weise ausgeführt werden: 5 g Superphosphat werden mit Citratlösung (150 g Citronensäure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, die neutralisirte Lösung mit 10 g Citronensäure versetzt und die Mischung zu 5 Liter mit Wasser verdünnt) unter Abschlämmen feingerieben und in eine 500 ccm-Flasche gespült, die Mischung mit Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, circa 18 Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und dann filtrirt. In 50 ccm des Filtrats ist hierauf die Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung (vergl. S. 325) gewichtsanalytisch zu bestimmen.

---

[1]) Citronensäure werde in Ammoniak bis zur neutralen Reaction aufgelöst, die Lösung bis zum specifischen Gewicht 1,09 verdünnt und dann pro Liter mit 50 ccm Ammoniak von 10 Proc. versetzt.

Officinelle Phosphorsäure.

Syn. *Acidum phosphoricum officinale.*

Die Phosphorsäure der *Pharmacop. germ.* ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,120 spec. Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 20 Proc. H^3PO^4 oder von 14,5 Proc. P^2O^5. Dieselbe soll nur durch Oxydation von Phosphor, nicht aber aus Knochen gewonnen werden.

Die Reinheit derselben ergiebt sich durch folgende Reactionen:

Wärme. Einige Tropfen der Säure auf einem Platinblech oder in einem Platinschälchen erhitzt, müssen sich bei starkem Glühen vollständig verflüchtigen, ohne dabei ein Leuchten von Phosphorwasserstoff — aus etwa vorhandener phosphoriger Säure gebildet — oder eine Schwärzung von Aethylphosphorsäure, welche in der durch Alkohol gereinigten, aus Knochen dargestellten Phosphorsäure enthalten ist, herrührend, zu zeigen.

Calcium-, Magnesiumverbindungen. Mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol gemischt, oder mit Ammoniak übersättigt und mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, zeige die Säure weder Trübung noch Fällung. (Unterscheidung von *Acid. phosphor. ex ossibus.*)

Salzsäure, phosphorige Säure. Auf Zusatz von Silbernitratlösung mache sich weder in der Kälte, noch beim Erwärmen eine Trübung oder Bräunung bemerkbar. Fügt man tropfenweise Ammoniak zu, so entstehe ein gelber, in Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak vollständig löslicher Niederschlag: Ag^3PO^4.

Phosphorige Säure. Die mit etwas Quecksilberchloridlösung versetzte Phosphorsäure werde beim Erwärmen nicht getrübt (Quecksilberchlorür, Hg^2Cl^2), ebensowenig werde sie, nachdem sie mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) schwach rosa gefärbt ist, durch Erhitzen entfärbt.

Salpetersäure. a) Die mit einem Tropfen verdünnter Indigolösung schwach blau gefärbte Säure werde durch Kochen nicht entfärbt. b) Die mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure gemischte Phosphorsäure (1 bis 2,0) zeige bei dem Ueberschichten mit Eisenvitriollösung weder sofort, noch nach längerer Zeit an der Berührungsfläche eine braune Zone.

Schwefelsäure. Mit dem fünffachen Volum Wasser gemischt, werde die Säure auf Zusatz von Baryumnitratlösung nur nach einiger Zeit schwach getrübt. Kleine Mengen von Schwefelsäure sind in Folge des Schwefelgehaltes des Phosphors stets vorhanden.

Arsen. a) Sättigt man eine Probe der Säure mit Schwefelwasserstoff und lässt die Flüssigkeit wohl verschlossen längere Zeit stehen, so darf sich keine gelbe Färbung oder Fällung von Schwefelarsen bemerkbar machen. Dasselbe ist eventuell als solches, wie S. 189 erörtert, zu charakterisiren. b) Die zuvor etwas eingedampfte Säure werde mit einem doppelten Volum gesättigter Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 188) versetzt und $1/2$ Stunde im Wasserbade erwärmt, es mache sich keine Braunfärbung (Arsen) bemerkbar. c) In noch besonders empfindlicher Weise kann die Phosphorsäure auch durch Einbringen in den Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft werden (s. unter Arsen). d) Nach der *Pharmac. germ. Ed. II.* sollen 5 ccm Phosphorsäure, nach Zusatz von 5 ccm reiner verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), von etwas Jodlösung und von arsenfreiem Zink unter den bei der Schwefelsäure (S. 191) erörterten Bedingungen, ein mit concentrirter Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtetes Papier nicht verändern.

Gehalt der wässerigen Lösung der Phosphorsäure an Orthophosphorsäure: H^3PO^4, und an Phosphorsäureanhydrid: P^2O^5, nach Schiff (Biedermann).

Procent H^3PO^4	Procent P^2O^5	Specifisches Gewicht	Procent H^3PO^4	Procent P^2O^5	Specifisches Gewicht
1	0,726	1,0054	31	22,506	1,1962
2	1,452	1,0109	32	23,232	1,2036
3	2,178	1,0164	33	23,958	1,2111
4	2,904	1,0220	34	24,684	1,2186
5	3,630	1,0276	35	25,410	1,2262
6	4,356	1,0333	36	26,136	1,2338
7	5,082	1,0390	37	26,862	1,2415
8	5,808	1,0449	38	27,588	1,2493
9	6,534	1,0508	39	28,314	1,2572
10	7,260	1,0567	40	29,040	1,2651
11	7,986	1,0627	41	29,766	1,2731
12	8,712	1,0688	42	30,492	1,2812
13	9,438	1,0749	43	31,218	1,2894
14	10,164	1,0811	44	31,944	1,2976
15	10,890	1,0874	45	32,670	1,3059
16	11,616	1,0937	46	33,496	1,3143
17	12,342	1,1001	47	34,222	1,3227
18	13,068	1,1065	48	34,948	1,3313
19	13,794	1,1130	49	35,674	1,3399
20	14,520	1,1196	50	36,400	1,3486
21	15,246	1,1262	51	37,126	1,3573
22	15,972	1,1329	52	37,852	1,3661
23	16,698	1,1397	53	38,578	1,3750
24	17,424	1,1465	54	39,304	1,3840
25	18,150	1,1534	55	40,030	1,3931
26	18,876	1,1604	56	40,756	1,4022
27	19,602	1,1674	57	41,482	1,4114
28	20,328	1,1745	58	42,208	1,4207
29	21,054	1,1817	59	42,934	1,4301
30	21,780	1,1889	60	43,660	1,4395

Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$.

Moleculargewicht: 178.

(In 100 Thln., P: 34,84; O: 62,92; H: 2,24; oder P^2O^5: 79,77; H^2O: 20,23.)

Syn.: *Acidum pyrophosphoricum.*

Die Pyrophosphorsäure, welche sich weder frei, noch in ihren Salzen in der Natur fertig gebildet findet, wird bereitet durch längeres Erhitzen der gewöhnlichen Phosphorsäure im Platintiegel auf 200 bis 300° (213°), bis eine Probe davon, mit Ammoniak neutralisirt, auf Zusatz von Silbernitrat einen rein weissen Niederschlag: $Ag^4P^2O^7$, giebt:

$$2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7.$$

Auch durch Zerlegung des pyrophosphorsauren Bleies, welches durch Fällung von Natriumpyrophosphatlösung mit Bleinitrat erhalten wird, mittelst Schwefelwasserstoff, lässt sich die Pyrophosphorsäure in Lösung darstellen.

Eigenschaften. Die Pyrophosphorsäure bildet eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, deren wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich nur langsam verändert, jedoch beim Erwärmen unter Wasseraufnahme rasch in die der gewöhnlichen Phosphorsäure übergeht. Beim Glühen verwandelt sich die Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure:

$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3.$$

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure, deren Salze Pyrophosphate genannt werden. Sie liefert jedoch nur zwei Reihen von Salzen, je nachdem 2 oder 4 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden:

```
      /OH               /ONa              /OH
O = P<            O = P<            O = P<
    | \OH             | \ONa            | \ONa
    O                 O                 O
    | /OH             | /ONa            | /ONa
O = P<            O = P<            O = P<
      \OH               \ONa              \OH
```

Pyrophosphorsäure | Neutrales Natriumpyrophosphat | Saures Natriumpyrophosphat

Die pyrophosphorsauren Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle darin unlöslich, löslich jedoch in Säuren und theilweise auch in einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Alkali. Ihre Lösungen erleiden in der Kälte und beim Erwärmen keine Veränderung. Mit Säuren gekocht oder mit Soda geschmolzen, gehen die Pyrophosphate in Phosphate über. Die neutralen Pyrophosphate werden durch schwaches Glühen der zweibasischen Phosphate erhalten, z. B.:

$$2Na^2HPO^4 = H^2O + Na^4P^2O^7,$$

die sauren Pyrophosphate dagegen durch Erhitzen der einbasischen Phosphate auf 213° C., z. B.:

$$2NaH^2PO^4 = H^2O + Na^2H^2P^2O^7.$$

Die in Wasser löslichen neutralen Pyrophosphate reagiren schwach alkalisch, die sauren Pyrophosphate dagegen sauer.

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die Pyrophosphorsäure dadurch, dass sie nach der Neutralisation mit Ammoniak mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat: $Ag^4P^2O^7$, liefert, welcher in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist. Ammoniummolybdat bewirkt in salpetersaurer Lösung keine Fällung, so lange nicht eine Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure eingetreten ist. Auch durch Magnesiamixtur wird reine Pyrophosphorsäure in ammoniakalischer Lösung nicht gefällt. Eiweisslösung wird durch Pyrophosphorsäure nicht coagulirt.

Metaphosphorsäure: HPO^3.

Moleculargewicht: 80.

(In 100 Thln., P: 38,75; O: 60,0; H: 1,25 oder P^2O^5: 88,75; H^2O: 11,25.)

Syn.: *Acidum phosphoricum glaciale.*

Diese Säure wird erhalten durch Erhitzen von Phosphorsäure, von Pyrophosphorsäure oder von Ammoniumphosphat: $(NH^4)^2HPO^4$, bis zur schwachen Rothgluth:

$$H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$$
$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3$$
$$(NH^4)^2HPO^4 = HPO^3 + 2NH^3 + H^2O.$$

Eine wässerige Lösung davon wird erhalten durch Zerfliessenlassen von Phosphorsäureanhydrid oder durch Auflösen desselben in Wasser:

$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Eigenschaften. Die reine Metaphosphorsäure bildet eine weiche, klebrige Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst. Die im Handel als glasige, eisähnliche Masse befindliche, gewöhnlich aus Knochenphosphorsäure dargestellte Säure verdankt diese Eigenschaft einem kleinen Gehalte an Kalk und Magnesia oder an Natron. Bei starker Rothgluth verflüchtigt sich die Metaphosphorsäure. Ihre wässerige Lösung verwandelt sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in die gewöhnliche Phosphorsäure.

Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze Metaphosphate genannt werden. Sie kann jedoch mehrere Reihen von Salzen bilden, indem sie in ihren Salzen die Fähigkeit besitzt, sich zu zwei, drei, vier und sechs Molecülen zu Dimetaphosphorsäure: $H^2P^2O^6$, Trimetaphosphorsäure: $H^3P^3O^9$, Tetrametaphosphor-

säure: $H^4P^4O^{12}$ und Hexametaphosphorsäure: $H^6P^6O^{18}$, zu verbinden, eine Erscheinung, welche man als Polymerisation bezeichnet.

Die Salze dieser polymerisirten Metaphosphorsäure sind sämmtlich entsprechend der empirischen Formel $(M^IPO^3)^n$, in welcher M^I ein einwerthiges Metall, n dagegen die Zahlen 2, 3, 4 und 6 bedeutet, zusammengesetzt. Trotz dieser gleichen procentischen Zusammensetzung zeigen sie in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die Bildung des einen oder anderen dieser Metaphosphate hängt ab von der Temperatur, bei welcher die einbasischen Phosphate $M^IH^2PO^4$ oder die zweibasischen Phosphate $M^I(NH^4)HPO^4$ durch Erhitzen in Metaphosphate übergeführt werden. Aus einigen dieser Metaphosphate ist auch die betreffende Metaphosphorsäure isolirt worden.

Die Metaphosphorsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Phosphorsäure dadurch, dass sie nach der Neutralisation mit Ammoniak mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silbermetaphosphat: $AgPO^3$, giebt, ferner auch dadurch, dass sie im freien Zustande Eiweisslösung coagulirt, eine Eigenschaft, welche der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure abgeht. Durch Ammoniummolybdat wird die reine Metaphosphorsäure in salpetersaurer Lösung nicht gefällt. Da jedoch sehr schnell eine Umwandlung der Metaphosphorsäure in Phosphorsäure hierbei stattfindet, so tritt auch alsbald eine gelbe Fällung von Ammoniumphosphomolybdat ein. Durch Magnesiamixtur wird reine Metaphosphorsäure in ammoniakalischer Lösung nicht gefällt. Durch längeres Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Mineralsäuren, sowie durch Zusammenschmelzen mit Kali- oder Natronhydrat werden die Metaphosphate in Phosphate verwandelt.

Die gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure sind somit besonders durch ihr Verhalten zu Eiweiss und Silbernitrat leicht zu unterscheiden:

	Eiweiss (freie Säuren)	Silbernitrat (mit Ammoniak neutralisirte Säuren)
H^3PO^4 :	coagulirt nicht	gelber Niederschlag: Ag^3PO^4,
$H^4P^2O^7$:	coagulirt nicht	weisser Niederschlag: $Ag^4P^2O^7$,
HPO^3 :	coagulirt	weisser Niederschlag: $AgPO^3$.

Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel.

Der Phosphor vereinigt sich direct mit dem Schwefel zu verschiedenen Verbindungen, deren Zusammensetzung bedingt wird durch die Mengenverhältnisse, welche man von den beiden Elementen in Wechselwirkung treten lässt, und durch die dabei obwaltenden Umstände.

Durch gelindes Erwärmen von Phosphor und Schwefel unter Wasser entstehen die flüssigen Verbindungen:

P^4S^2 oder P^2S: Schwefeldiphosphid,
P^4S: Schwefeltetraphosphid.

Durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit gepulvertem Schwefel werden die festen Verbindungen:

P^4S^3 : Phosphorsesquisulfid,
P^2S^3 : Phosphortrisulfid,
P^2S^5 : Phosphorpentasulfid,

erhalten.

Thiophosphorsäuren sind im freien Zustande nicht bekannt. Natriumthiophosphat: $PS(ONa)^3 + 12H^2O$, entsteht in leicht zersetzbaren Blättchen beim Erwärmen von Thiophosphorylchlorid: $PSCl^3$ (durch Erhitzen von PCl^5 und P^2S^5 darstellbar) mit Natronlauge. Natriumdithiophosphat: $Na^3PS^2O^2 + 11H^2O$, wird durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorpentasulfid gebildet. Glänzende Nadeln.

Arsen, As.

Atomgewicht 75. Moleculargewicht 300. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Das Arsen war in Gestalt seiner beiden Schwefelverbindungen, dem Realgar und dem Auripigment, bereits im Alterthum bekannt. Das Arsenigsäureanhydrid — weisser Arsenik — scheint zuerst Geber im 8. Jahrhundert bereitet zu haben, wogegen das metallische Arsen erst von Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erkannt und später von Schröder: 1694 und Brandt: 1733 rein dargestellt worden ist.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur gediegen in Gestalt von Scherben- oder Näpfchenkobalt oder Fliegenstein; mit Sauerstoff verbunden als Arsenblüthe: As^2O^3; in Verbindung mit Schwefel als Realgar: As^2S^2, und als Auripigment: As^2S^3. Häufiger findet es sich in Verbindung mit Metallen in vielen Erzen und Mineralien, von denen die wichtigsten Arsenkies oder Mispickel: $FeAs^2 + FeS^2$; Glanzkobalt oder Kobaltglanz: $CoAs^2 + CoS^2$; Arsenikalkies: $FeAs^2$; Speisskobalt: $CoAs^2$; Weissnickelerz: $NiAs^2$ und Kupfernickel: NiAs, sind. Seltener kommen die arsensauren Salze, wie Kobaltblüthe: $Co^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$; Pharmakolith: $2CaHAsO^4 + 5H^2O$; Skorodit: $Fe^2(AsO^4)^2 + 4H^2O$, sowie ähnliche Verbindungen des Nickels, Kupfers und Bleis in der Natur vor. Kleine Mengen von Arsen finden sich ferner in sehr vielen Mineralien vor, so z. B. in den Schwefelkiesen, den Kupferkiesen, den Fahlerzen, dem natürlichen Schwefel etc. Auch in einzelnen Mineralquellen, in den Ochern der Eisenquellen, in den Steinkohlen, in einigen Pflanzenaschen, im Seewasser etc. hat man dasselbe in kleiner Menge aufgefunden. Das Arsen zählt somit zu den verbreitetsten Elementen.

Darstellung. Das metallische Arsen kann gewonnen werden durch Sublimation des gediegenen, als Scherbenkobalt vorkommenden Arsens, oder durch Reduction des Arsenigsäureanhydrids durch Kohle:

$$\underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{As^2O^3} + \underset{\text{Kohle}}{3C} = \underset{\text{Arsen}}{2As} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

Die Hauptmenge des Arsens, welche in der Schrotfabrikation zur Härtung des Bleis Verwendung findet, wird durch Sublimation des Arsenkieses in röhrenförmigen Gefässen, die in einem Galeerenofen erhitzt werden, gewonnen. Das sublimirende Arsen setzt sich an den hinteren, kälteren Theilen der Thonröhren, oder in den Blechvorlagen, mit welchen dieselben versehen sind, als eine schwarze, krystallinische Masse ab:

$$\underbrace{FeAs^2 + FeS^2}_{\text{Arsenkies}} = \underset{\text{Arsen}}{2As} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{2FeS}$$

Eigenschaften. Das metallische Arsen ist in mehreren allotropen Modificationen bekannt:

1) Als krystallinisches Arsen.

2) Amorph, und zwar als schwarze, glänzende Masse (Arsenspiegel) und als graues, amorphes Pulver.

In ersterer Gestalt, der gewöhnlichen Modification, bildet das Arsen stahlgraue, glänzende, spitze Rhomboëder vom specifischen Gewichte 5,73. Das specifische Gewicht des citronengelben, stark nach Knoblauch riechenden Arsendampfes beträgt bei 860° 10,2 (Luft = 1) oder 150 (H = 1); hieraus geht hervor, dass das Arsen, ebenso wie der Phosphor im Molecül vier Atome enthält (s. S. 77 und 81).

Die beiden amorphen Modificationen des Arsens werden erhalten durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrome; hierbei setzt sich dasselbe in der Nähe der erhitzten Stelle krystallinisch, in einiger Entfernung davon als schwarze, glänzende Masse, und noch weiter davon als graues Pulver ab. Die beiden amorphen Modificationen haben das specifische Gewicht 4,71 und gehen auf 360° erhitzt, wieder in die krystallisirte Modification über.

An trockner Luft verändert sich das Arsen nicht, an feuchter überzieht es sich in Folge theilweiser Oxydation, mit einer grauschwarzen Schicht (Arsensuboxyd). An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arsenigsäureanhydrid, unter Entwickelung eines starken Knoblauchgeruches. Bei Luftabschluss erhitzt, verflüchtigt sich das Arsen unverändert, ohne vorher zu schmelzen. Wird das Arsen unter Druck erhitzt, so schmilzt es bei einer Temperatur, die zwischen der Schmelztemperatur des Antimons und Silbers liegt.

In Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ist das Arsen unlöslich, durch Salpetersäure wird es je nach der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung zu arseniger Säure oder Arsensäure, durch Königswasser zu Arsensäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure führt es, unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid, in arsenige Säure über. Mit Aetzalkalien zusammengeschmolzen, liefert das Arsen ein Gemenge von arsenigsaurem Salz und einer Verbindung des Arsens mit dem betreffenden Alkalimetalle — Arsenikleber —. Mit den Halo-

genen verbindet sich das Arsen direct, und zwar zum Theil sogar unter Licht- und Wärmeentwickelung. Bei erhöhter Temperatur verbindet es sich auch mit den meisten Metallen zu Arsenmetallen oder Arseniden. Das Arsen und fast alle seine Verbindungen zeichnen sich durch starke Giftigkeit aus.

Anwendung. Das metallische Arsen findet hauptsächlich Verwendung zur Darstellung arsenhaltigen Bleis in der Schrotfabrikation. Kleine Mengen des natürlich als Scherbenkobalt vorkommenden oder des durch Sublimation gewonnenen Metalls dienen auch unter dem Namen Fliegenstein zur Bereitung von Fliegenwasser, da dasselbe mit Wasser übergossen eine theilweise Oxydation zu arseniger Säure erleidet.

Erkennung. Das metallische Arsen ist leicht zu erkennen an dem braunschwarzen, glänzenden Sublimat — Arsenspiegel —, welches dasselbe beim Erhitzen in einem engen, unten zugeschmolzenen Glasröhrchen liefert, sowie an dem eigenthümlichen Knoblauchgeruche, welcher bisweilen schon bei dieser Probe, noch mehr bei dem Erhitzen auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme, sich bemerkbar macht.

Wasserstoffverbindungen des Arsens.

AsH^3 : Gasförmiger Arsenwasserstoff,
As^2H^2 : Fester Arsenwasserstoff.

Gasförmiger Arsenwasserstoff: AsH^3.

Dieses Gas bildet sich, wenn Wasserstoff im Entstehungsmomente auf arsenige Säure, Arsensäure oder deren Salze einwirkt. Im reinen Zustande wird es erhalten durch Behandlung einer durch Zusammenschmelzen von Zink und Arsen bereiteten Legirung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Spuren von Arsenwasserstoff entstehen auch bei der Einwirkung von Schimmel- und von anderen Pilzen auf arsenhaltige Verbindungen. Die Schädlichkeit arsenhaltiger Tapeten findet hierdurch zum Theil eine Erklärung.

Eigenschaften. Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, sehr giftiges Gas, vom specifischen Gewicht 2,69 (Luft = 1). Bei -40^0 verwandelt es sich in eine farblose Flüssigkeit, die bei $-118,9^0$ zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Angezündet verbrennt das Gas mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid und Wasser, kühlt man jedoch die Flamme durch eine hineingehaltene Porcellanschale ab, so verbrennt nur der Wasserstoff und das Arsen setzt sich als braunschwarzer Anflug darauf ab (Arsenflecke). Wird das Gas durch eine Glasröhre geleitet, die an mehreren Stellen zum Glühen erhitzt ist, so wird dasselbe in Wasserstoff und Arsen, welches sich hinter den erhitzten Stellen als glänzender Metallspiegel ansetzt, zerlegt. Aus Lösungen von Gold- und Silbersalzen fällt Arsenwasserstoff die Metalle und verwandelt sich dabei in arsenige Säure. Aus sehr concentrirter neutraler Silbernitratlösung (1 : 1) scheidet der Arsenwasserstoff eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und Silbernitrat: $Ag^3As + 3\,AgNO^3$, ab (vergl. S. 191 u. 192).

Durch Salpetersäure und andere oxydirend wirkende Agentien, sowie durch concentrirte Schwefelsäure wird der Arsenwasserstoff zersetzt.

Ueber die Bedeutung des Arsenwasserstoffs in der gerichtlichen Chemie siehe unter Nachweis des Arsens in toxicologischen Fällen.

Fester Arsenwasserstoff: As^2H^2. Braune, sammetartige Masse, zu erhalten durch Zersetzung von Arsennatrium mit Wasser.

Halogenverbindungen des Arsens.

Arsentrichlorid: $AsCl^3$. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,2 bei 0°, und dem Siedepunkte 134°. Dasselbe wird erhalten durch Ueberleiten von trockenem Chlor über gepulvertes Arsen, oder durch Destillation eines Gemisches von Kochsalz, Arsenigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Auch durch Kochen von Lösungen der arsenigen Säure mit Salzsäure wird Arsentrichlorid gebildet und verflüchtigt. Mit wenig Wasser gemischt, bilden sich nach einiger Zeit weisse Nadeln von Arsenoxychlorür: $AsOCl + H^2O = As(OH)^2Cl$. Viel Wasser verwandelt das Arsentrichlorid in Arsenigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff.

Arsentribromid: $AsBr^3$. Farblose, zerfliessliche Krystalle. Schmelzpunkt 20 bis 25°; Siedepunkt 220°. Darstellbar durch Eintragen von Arsenpulver in Brom und Destilliren der entstandenen Masse.

Arsentrijodid: AsJ^3. Die als *Arsenum jodatum* angewendete Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen oder Sublimiren eines innigen Gemisches aus 1 Thl. feingepulverten Arsens und $5^1/_2$ Thln. Jod. Rothbraune, in Schwefelkohlenstoff und Aether lösliche und daraus in blätterigen Krystallen zu erhaltende Masse. In Wasser löst sich das Jodarsen unter theilweiser Zersetzung in Jodwasserstoff und arsenige Säure.

Die Reinheit des Jodarsens ergiebt sich durch die Flüchtigkeit und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und Aether.

Arsendijodid: As^2J^4, entsteht als kirschrothe, krystallinische Masse beim Erhitzen von 1 Thl. Arsen mit 2 Thln. Jod im geschmolzenen Rohr auf 230° C.

Arsenpentajodid: AsJ^5, entsteht als granatrothe, krystallinische Masse beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. Arsen und 8,5 Thln. Jod. Die beiden letzteren Jodarsene sind nur wenig beständig.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Arsens.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Arsen zu zwei Oxyden:

As^2O^3 : Arsenigsäureanhydrid oder Arsentrioxyd,
As^2O^5 : Arsensäureanhydrid oder Arsenpentoxyd.

An Säuren sind bekannt:

H^3AsO^3 : Arsenige Säure,
$HAsO^2$: Metarsenige Säure,
H^3AsO^4 : Arsensäure,
$H^4As^2O^7$: Pyroarsensäure,
$HAsO^3$: Metarsensäure.

Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd: As^2O^3.

Moleculargewicht: 198.

(In 100 Thln., As : 75,76; O : 24,24.)

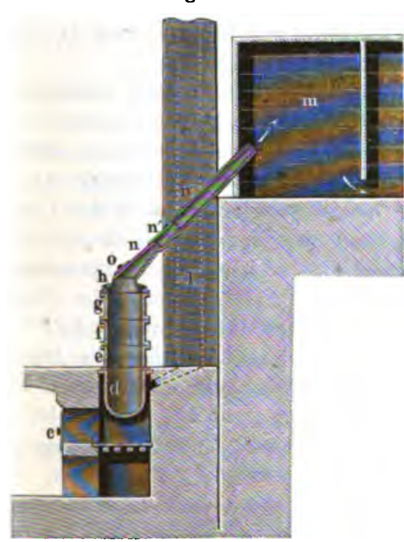
Syn.: *Acidum arsenicosum*, *Arsenicum album*. Arsenikblumen, Arsenik, weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl.

Geschichtliches. Das Arsenigsäureanhydrid scheint schon im 8. Jahrhundert von Geber durch Erhitzen von Schwefelarsen bei Luftzutritt bereitet worden zu sein. Mit Sicherheit datirt jedoch die Kenntniss desselben erst aus dem 11. Jahrhundert.

Das Arsenigsäureanhydrid findet sich in der Natur als Arsenblüthe (Oxydationsproduct des Scherbenkobalts) in regulären Krystallen.

Darstellung. Das Arsenigsäureanhydrid wird in grossen Mengen gewonnen durch Rösten (Erhitzen bei Luftzutritt) arsenhaltiger Minerale (namentlich von Arsenkies und Arsenikalkies) und Condensation der Dämpfe in langen Canälen (Giftcanälen) oder Kammern (Giftkammern). Das auf diese Weise zum Theil als Nebenproduct erzielte pulverige Sublimat kommt theils direct unter dem Namen Giftmehl in den Handel, theils wird es einer nochmaligen Sublimation in kesselartigen, eisernen Gefässen unterworfen und gelangt dann als durchscheinende, compacte Masse — Arsenikglas — zur Verwendung. Zu letzterem Zwecke erhitzt man das rohe Arsenigsäureanhydrid in Kesseln aus graphitarmem Eisen (*d* in Fig. 118), auf welchen sich mehrere cylindrische eiserne Aufsätze (*e*, *f*, *g*) befestigt sind, die durch eine mit Abzugsrohr versehene eiserne Haube mit einer Kammer in Verbindung stehen. Nach beendeter Sublimation findet sich das Arsenigsäureanhydrid als Arsenikglas in den eisernen Aufsätzen, aus denen es nach dem Erkalten leicht herausgeschlagen werden kann. Ein anderer Theil des Arsenigsäureanhydrids sammelt sich in den Abzugsröhren und den hiermit in Verbindung stehenden Kammern als krystallinisches Pulver — Arsenikmehl — an.

Fig. 118.



Eigenschaften. Das Arsenigsäureanhydrid ist in zwei Modificationen, amorph und krystallisirt, bekannt. Das im Handel vorkommende Arsenigsäureanhydrid ist meistens das nach vorstehender

Methode gewonnene Arsenikglas oder das amorphe Arsenigsäureanhydrid. Dasselbe bildet glasartige, mehr oder minder durchsichtige. vollkommen amorphe Massen vom specif. Gewichte 3,738 [1]). Beim Aufbewahren an feuchter Luft (nicht dagegen in trockener Luft) wird dasselbe, allmälig von aussen nach innen zu vorschreitend, undurchsichtig und verwandelt sich schliesslich in eine milchweisse, porcellanartige Masse, welche aus krystallinischem Arsenigsäureanhydrid besteht. Gleichzeitig findet dabei eine Verminderung des specifischen Gewichtes statt, indem dasselbe auf 3,699 sinkt. Während ferner das amorphe Arsenigsäureanhydrid vor der Verflüchtigung, welche gegen 200° stattfindet, schmilzt, verdampft die krystallinische Verbindung beim Erhitzen, ohne zuvor zu schmelzen. Schneller als bei der Aufbewahrung geht die amorphe Modification in salzsaurer Lösung in die krystallinische über. Wird zu diesem Zwecke das amorphe Anhydrid durch Erwärmen in Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit zum Erkalten bei Seite gestellt, so bemerkt man im Dunkeln bei der Ausscheidung eines jeden Krystalles ein blitzartiges Leuchten, welches nicht auftritt bei der Umkrystallisation der krystallisirten Modificationen. Umgekehrt lässt sich das krystallinische Anhydrid durch ein längeres Erwärmen auf eine dem Sublimationspunkte nahe Temperatur — circa 200° — wieder in die amorphe Modification verwandeln. Das specifische Gewicht des Arsenigsäureanhydrids beträgt in Dampfform 13,68 (Luft = 1), ein Werth, welcher der Formel As^4O^6 und nicht der gewöhnlich gebrauchten As^2O^3 entspricht.

Das krystallisirte Arsenigsäureanhydrid tritt in zwei verschiedenen Krystallformen auf, ist also dimorph. Bei der Condensation seines Dampfes, sowie aus seinen Lösungen in Wasser oder Salzsäure, scheidet es sich in glasglänzenden, regulären Octaëdern und Tetraëdern ab; zuweilen findet sich jedoch auch das Arsenigsäureanhydrid in den Canälen der Röstöfen in rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 4,15. In Wasser löst sich das Arsenigsäureanhydrid nur schwierig zu einer schwach sauren, vielleicht das Hydrat desselben: H^3AsO^3, enthaltenden Flüssigkeit auf, aus der sich jedoch beim Verdunsten das Anhydrid: As^2O^3, unverändert wieder abscheidet. Die beiden Modificationen des Arsenigsäureanhydrids zeigen bezüglich ihrer Löslichkeit einen wesentlichen Unterschied; während das krystallisirte Anhydrid bei 15° und bei eintägiger Berührung sich nur im Verhältniss von 1 : 355 in Wasser löst, bedarf das amorphe zur Lösung auf 1 Thl. nur 108 Thle. Wasser. War dagegen die Lösung in der Siedehitze bereitet und dieselbe dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen worden, so ist 1 Thl. krystallisirtes Arsenigsäureanhydrid in ungefähr 46 Thln. Wasser, 1 Thl. amorphes Arsenigsäureanhydrid in nahezu 30 Thln. Wasser gelöst (A. Buchner).

---

[1]) Nach C. Winkler beträgt das specifische Gewicht des amorphen Arsenigsäureanhydrids (unter Petroleum bestimmt) 3,6815, das des krystallinischen Arsenigsäureanhydrids 3,6461.

In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sich nur geringe Mengen des Arsenigsäureanhydrids. Auch diese Lösungsmittel nehmen von der amorphen Verbindung mehr auf, als von der krystallisirten.

Das Arsenigsäureanhydrid verbindet sich mit Jodkalium zu einer weissen, krystallinischen, in etwa 40 Thln. kalten Wassers löslichen Verbindung: $4 As^2O^3 + 2 KJ$, wenn eine Lösung von Kaliumarsenit mit Jodkalium oder mit Jod, oder von Arsenigsäureanhydrid mit Jodkalium zusammengebracht wird. Eine entsprechende Verbindung liefert auch das Bromkalium.

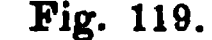
Sowohl das amorphe, wie auch das krystallinische Arsenigsäureanhydrid wirken als heftige Gifte.

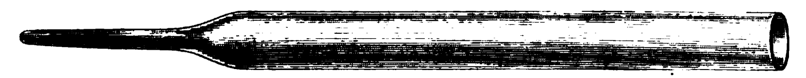
Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wird das Arsenigsäureanhydrid in Arsenwasserstoff übergeführt (siehe Ausmittelung des Arsens). Wird das Arsenigsäureanhydrid mit rauchender Salzsäure oder mit einem Gemische aus Chlornatrium und Schwefelsäure destillirt, so geht alles Arsen als Arsenchlorür: $As Cl^3$, über. Salpetersäure, Königswasser, die Halogene und andere oxydirend wirkende Stoffe verwandeln das Arsenigsäureanhydrid in Arsensäure.

Erkennung. Das Arsenigsäureanhydrid, welches wegen seiner Farb-, Geruch- und Geschmacklosigkeit zuweilen absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen veranlasst, lässt sich in fester Gestalt leicht durch eine Anzahl charakteristischer Reactionen erkennen.

Wird ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid langsam in einem unten geschlossenen Glasröhrchen erhitzt, so sublimirt dasselbe und setzt sich an den kälteren Theilen des Röhrchens in Gestalt kleiner, stark glänzender Octaëder ab, welche an ihrer charakteristischen Gestalt, selbst wenn die Menge des angewendeten Anhydrids eine sehr geringe war, noch leicht und sicher mit der Loupe oder dem Mikroskope zu erkennen sind.

Bringt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid in die Spitze eines schwer schmelzbaren Glasröhrchens von nachstehender Form (Fig. 119),


Fig. 119.



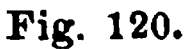
schiebt darüber einen frisch ausgeglühten Kohlensplitter, bringt diesen durch Erhitzen zum Glühen und erhitzt dann ebenfalls das in der Spitze des Röhrchens befindliche Arsenigsäureanhydridkörnchen, ohne die Kohle aus der Flamme zu bringen, so setzt sich oberhalb der Kohle ein Metallspiegel von Arsen ab, indem das verdampfende Anhydrid durch die glühende Kohle zu Metall reducirt wird (Fig. 120, a. f. S.).

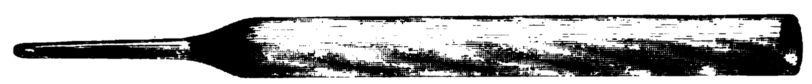
Auch beim Erhitzen des Arsenigsäureanhydrids mit der sechsfachen Menge eines vollkommen trockenen Gemisches aus Cyankalium und wasserfreiem Natriumcarbonat in einem unten geschlossenen Glasröhrchen oder

in einem, in dem unteren Theile über der Gasflamme ausgezogenen Röhrchen (vergl. Fig. 121 a. S. 347), wird alles Arsen als glänzender Metallspiegel abgeschieden.

Fügt man zur wässerigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids Schwefelwasserstoffwasser, so tritt nur eine gelbe Färbung ein; ein Zusatz von Salzsäure bewirkt jedoch sofort einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen: As^2S^3, unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium.

Silbernitratlösung bewirkt in der wässerigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids keine Fällung, fügt man aber vorsichtig tropfenweise


Fig. 120.



Ammoniakflüssigkeit zu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber: Ag^3AsO^3 aus, welcher in einem Ueberschusse von Ammoniak sich wieder löst und auf Zusatz von Salpetersäure von Neuem zum Vorschein kommt. Ein Ueberschuss von Salpetersäure löst ihn wieder auf:

$$As^2O^3 + 3\,H^2O + 6\,AgNO^3 = 2\,Ag^3AsO^3 + 6\,HNO^3.$$

Kocht man die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages einige Zeit lang, so findet eine Abscheidung von metallischem Silber unter gleichzeitiger Bildung von Arsensäure statt. Das Filtrat liefert daher, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, nun auf Zusatz von Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber: Ag^3AsO^4.

Kupfersulfatlösung erzeugt nach vorsichtigem Zusatze von etwas verdünnter Kalilauge in den Lösungen des Arsenigsäureanhydrids einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer: $CuHAsO^3$:

$$As^2O^3 + 3\,H^2O + 2\,CuSO^4 = 2\,CuHAsO^3 + 2\,H^2SO^4.$$

Ein Ueberschuss von Kalilauge löst denselben mit blauer Farbe wieder auf und bewirkt beim Erhitzen der Mischung eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul.

Erwärmt man eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salzsäure auf einem blanken Kupferbleche, so bildet sich selbst bei starker Verdünnung ein stahlgrauer Fleck von Arsenkupfer.

Erhitzt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid mit der drei- bis vierfachen Menge trockenen Kalium- oder Natriumacetats in einem unten geschlossenen Glasröhrchen, so entwickelt sich ein äusserst widriger Geruch des giftigen Kakodyloxyds (Alkarsins): $(CH^3)^4As^2O$:

$$As^2O^3 + 4\,(CH^3-CO.OK) = (CH^3)^4As^2O + 2\,K^2CO^3 + 2\,CO^2.$$

Kaliumchromat, Kaliumpermanganat und Goldchlorid werden in saurer Lösung durch Arsenigsäureanhydrid reducirt. Durch Magnesiamixtur (siehe S. 324) wird die Lösung des Arsenigsäureanhydrids nicht gefällt

(Unterschied von der Arsensäure). Kalkwasser scheidet weisses, in Säuren und in Chlorammonium lösliches arsenigsaures Calcium ab.

Anwendung. Das Arsenigsäureanhydrid dient zur Tödtung schädlicher Thiere, zur Darstellung von Schweinfurter Grün, sowie von anderen Arsenverbindungen.

Prüfung. Zu medicinischen Zwecken soll nur das resublimirte, glasige oder porcellanartige Arsenigsäureanhydrid zur Verwendung kommen. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch die vollständige Flüchtigkeit und die Löslichkeit in Wasser oder verdünntem Ammoniak. Die Abwesenheit von Schwefelarsen und Antimonoxyd documentirt sich durch die vollkommene Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass man eine Probe des Arsenigsäureanhydrids mit der zwei- bis dreifachen Menge reinen Kaliumcarbonats kocht und die Lösung heiss in stark ammoniakalische Silberlösung hinein filtrirt. Es darf keine Schwärzung von reducirtem Silber (Antimonoxyd) oder gebildetem Schwefelsilber (Schwefelarsen) eintreten. Auch erleide die Lösung des Arsenigsäureanhydrids in Ammoniak auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure keine Gelbfärbung in Folge einer Ausscheidung von Schwefelarsen.

Um den Gehalt des käuflichen Arsenigsäureanhydrids an As^2O^3 quantitativ zu bestimmen, führe man eine gewogene Menge (0,3 bis 0,5 g) durch Kochen mit Salpetersäure in Arsensäure über, verjage dann den Ueberschuss an Salpetersäure durch Verdampfen und bringe hierauf die Arsensäure als arsensaures Ammonium-Magnesium (siehe S. 359) zur Wägung. Maassanalytisch lässt sich diese Bestimmung leicht ausführen, indem man 0,3 bis 0,5 g des zu prüfenden Arsenigsäureanhydrids unter Zusatz der drei- bis vierfachen Menge Natriumbicarbonat in Wasser löst und die Lösung nach Zusatz von etwas Stärkekleister mit Zehntel-Normal-Jodlösung titrirt (vergl. S. 216). 1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung = 0,0127 g J entspricht 0,00495 g As^2O^3.

Arsenige Säure: H^3AsO^3. Die arsenige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; aus der wässerigen Lösung des Anhydrids, welche jedenfalls, wie sich durch ihre saure Reaction documentirt, arsenige Säure enthält, scheidet sich Arsenigsäureanhydrid unverändert wieder ab. In ihren Salzen, welche bei der Behandlung des Anhydrids mit starken Basen entstehen, tritt die arsenige Säure als eine schwache dreibasiche Säure: $As(OH)^3$, **orthoarsenige Säure**, oder als eine schwache einbasische Säure: $AsO.OH$, **metarsenige Säure** ($H^3AsO^3 - H^2O$), auf. Diese Salze werden **Arsenite**, bezüglich **Metarsenite** genannt. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle unlöslich, löslich aber in verdünnten Säuren. Die löslichen neutralen Salze der arsenigen Säure geben mit Silberlösung einen gelben, mit Kupferlösung einen gelbgrünen und mit Eisenchloridlösung einen rostbraunen Niederschlag. Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder die Halogene, führen die arsenige Säure in Arsensäure über.

Auch beim Stehen der Lösung des Arsenigsäureanhydrids in Kalioder Natronlauge an der Luft wird etwas Arsensäure gebildet. Aus den Lösungen des Arsenigsäureanhydrids in den Auflösungen der Alkalicarbonate scheidet es sich zuweilen unverändert wieder aus, so dass es

fast den Anschein hat, als vermöge die arsenige Säure auf nassem Wege nicht die Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben.

Arsensäureanhydrid, Arsenpentoxyd: As^2O^5, wird durch Erhitzen der Arsensäure bis zur dunklen Rothgluth als eine weisse, schmelzbare, glasartig erstarrende Masse erhalten:

$$2\,H^3AsO^4 = As^2O^5 + 3\,H^2O.$$

Bei stärkerer Glühhitze zerfällt es in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff:

$$As^2O^5 = As^2O^3 + 2\,O.$$

Durch Verbrennen von Arsen im Sauerstoff wird kein Arsensäureanhydrid, sondern nur Arsenigsäureanhydrid gebildet. In Wasser löst sich das Arsensäureanhydrid langsam zu Arsensäure auf.

Arsensäure: H^3AsO^4 (Arseniksäure, Orthoarsensäure, *Acidum arsenicicum*). Die Darstellung der Arsensäure geschieht durch längeres Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure und Verdunstenlassen der so erhaltenen Lösung. Aus der syrupartigen Flüssigkeit scheidet sie sich bei niedriger Temperatur in kleinen rhombischen Tafeln oder Prismen ab: $2\,H^3AsO^4 + H^2O$, welche an der Luft zerfliessen und bei 100^0 ihr Krystallwasser abgeben. Die Arsensäure ist eine starke dreibasische, der Phosphorsäure sehr ähnliche Säure. Die meisten ihrer, als Arsenate bezeichneten Salze sind isomorph mit den entsprechenden Phosphaten.

Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich die Arsensäure wie das Arsenigsäureanhydrid. Schwefelwasserstoff bewirkt in der wässerigen Lösung der Arsensäure oder in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung eines ihrer Salze zunächst nur eine Abscheidung von Schwefel, unter Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, welche dann weiter in Schwefelarsen verwandelt wird:

$$2\,H^3AsO^4 + 2\,H^2S = 2\,H^3AsO^3 + 2\,H^2O + 2\,S$$
$$2\,H^3AsO^3 + 3\,H^2S = As^2S^3 + 6\,H^2O.$$

In der Kälte vollzieht sich diese Reaction nur sehr langsam, schneller bei 60 bis 70^0. Schweflige Säure, Eisenchlorür, Oxalsäure und andere reducirende Körper führen beim Erhitzen die Arsensäure in arsenige Säure über.

Silbernitrat fällt aus den Lösungen der neutralen arsensauren Salze rothbraunes arsensaures Silber: Ag^3AsO^4; Kupfersulfat blaues arsensaures Kupfer: $CuHAsO^4$; Bleizucker weisses arsensaures Blei: $Pb^3(AsO^4)^2$; Eisenchlorid gelbliches arsensaures Eisenoxyd: $Fe^2(AsO^4)^2$. Magnesiamixtur (Gemisch von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak) erzeugt in den Lösungen der Arsensäure und ihrer Salze einen körnig krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium: $NH^4MgAsO^4 + 6\,H^2O$, welcher in seinem Aeusseren vollkommen dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Auch Ammoniummolybdat erzeugt in salpetersaurer Lösung beim Erwärmen mit Arsensäure einen gelben, der Phosphorsäureverbindung (s. S. 324) sehr ähnlichen Niederschlag.

Bei der Ueberführung des Arsenigsäureanhydrids in Arsensäure durch Salpetersäure scheinen intermediär Verbindungen von Arsenigsäureanhydrid und Arsensäure gebildet zu werden.

Beim Erhitzen der Arsensäure auf 180^0 verliert sie Wasser und verwandelt sich in harte, glänzende Krystalle von Pyroarsensäure: $H^4As^2O^7$:

$$2\,H^3AsO^4 = H^2O + H^4As^2O^7.$$

Letztere geht sodann bei 200^0 in eine weisse, perlmutterglänzende Masse von Metarsensäure: $HAsO^3$, über:

$$H^4As^2O^7 = H^2O + 2\,HAsO^3.$$

Sowohl die Pyroarsensäure, als auch die Metarsensäure gehen beim Zusammenbringen mit Wasser sofort wieder in Arsensäure über, unterscheiden sich also hierdurch von den entsprechenden Verbindungen des Phosphors, welche auch in wässeriger Lösung bestehen hönnen. Dasselbe gilt von den Salzen dieser Säuren.

Bei dunkler Rothgluth geht die Metarsensäure in Arsensäureanhydrid über, welches schliesslich bei starker Glühhitze in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff zerfällt:

$$2\,HAsO^3 = As^2O^5 + H^2O$$
$$As^2O^5 = As^2O^3 + 2\,O.$$

Anwendung. Die Arsensäure dient als Oxydationsmittel bei der Darstellung des Anilinroths.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Arsen in drei verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

As^2S^2: Zweifach-Schwefelarsen oder Arsendisulfid,
As^2S^3: Dreifach-Schwefelarsen oder Arsentrisulfid,
As^2S^5: Fünffach-Schwefelarsen oder Arsenpentasulfid.

Zweifach-Schwefelarsen, Arsendisulfid: As^2S^2.

Moleculargewicht: 214.

(In 100 Thln., As: 70,09; S: 29,91.)

Syn.: Realgar, Sandarach, Arsenrubin, rothes Arsenglas.

Geschichtliches. Von den Verbindungen des Arsens sind die mit Schwefel am längsten bekannt, jedoch wurde gelbes und rothes Schwefelarsen im Alterthume nicht unterschieden. Beide finden unter den Namen: Sandarach und Arsenicon in den Schriften von Aristoteles, Dioscorides, Plinius und Anderen eingehendere Beschreibung. Geber scheint im 8. Jahrhundert rothes und gelbes Schwefelarsen zuerst von einander unterschieden zu haben.

Darstellung. Das rothe Schwefelarsen wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von 15 Thln. Arsen und $6^1/_2$ Thln. Schwefel, oder durch Sublimation eines Gemisches aus 4 Thln. Arsenigsäureanhydrid und 2 Thln. Schwefel:

$$2\,As + 2\,S = As^2S^2$$
$$2\,As^2O^3 + 7\,S = 2\,As^2S^2 + 3\,SO^2.$$

Die Hauptmenge dieser Verbindung wird jedoch in den Arsenwerken durch directe Sublimation eines Gemisches aus Arsenkies und Schwefelkies dargestellt:

$$\underset{\text{Arsenkies}}{(FeS^2 + FeAs^2)} + \underset{\text{Schwefelkies}}{2\,FeS^2} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{4\,FeS} + \underset{\text{Zweifach-Schwefelarsen}}{As^2S^2}$$

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende rothe Schwefelarsen bildet rubinrothe, monokline Prismen vom specif. Gewichte 3,54, das künstliche, dunkelrothe, an den Kanten durchscheinende, glasige Massen, die meistentheils keine constante Zusammensetzung haben. In Wasser ist die reine Verbindung unlöslich, löslich dagegen in Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefel-

ammonium. An der Luft erhitzt, schmilzt das Zweifach-Schwefelarsen zunächst und verbrennt alsdann zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid.

Das Realgar diente früher als Malerfarbe; jetzt findet es in der Gerberei und zur Darstellung von Weissfeuer Verwendung. (24 Thle. Salpeter, 2 Thle. Realgar, 7 Thle. Schwefel.)

Dreifach-Schwefelarsen, Arsentrisulfid: As^2S^3.

Moleculargewicht: 246.

(In 100 Thln., As: 60,98; S: 39,02.)

Syn.: Auripigment, Operment, Rauschgelb.

Darstellung. Diese Verbindung lässt sich künstlich, ähnlich wie das Realgar, durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Arsen und 4 Thln. Schwefel, oder durch Sublimation von 4 Thln. Arsenigsäureanhydrid mit 3 Thln. Schwefel bereiten:

$$2\,As + 3\,S = As^2S^3$$
$$2\,As^2O^3 + 9\,S = 2\,As^2S^3 + 3\,SO^2.$$

Auch durch Ausschmelzen des natürlich vorkommenden Auripigmentes, oder durch Destillation entsprechender Mengen von Arsenkies und Schwefelkies, oder durch Zusammenschmelzen von Realgar mit Schwefel, oder durch Fällung einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsenigsäureanhydrid mit Schwefelwasserstoff, kann man dasselbe bereiten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende gelbe Schwefelarsen findet sich in glänzenden, goldgelben Blättchen oder Prismen vom specif. Gewichte 3,46; das künstliche bildet gelbe, amorphe Massen mit glasigem Bruche, oder ein citronengelbes Pulver. Im vollkommen reinen Zustande ist das Arsentrisulfid nicht giftig. Dasselbe schmilzt leicht zu einer rothen Flüssigkeit und lässt sich unzersetzt destilliren. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid. In den Lösungen der Sulfhydrate und der Schwefelmetalle löst es sich leicht auf unter Bildung von Sulfosalzen, z. B.:

$$As^2S^3 + 6\,(NH^4)HS = 2\,As(NH^4)^3S^3 + 3\,H^2S$$

Dreifach-Schwefelarsen + Ammoniumsulfhydrat = Sulfarsenigsaures Ammonium + Schwefelwasserstoff

Die Lösungen der sulfarsenigsauren Salze lassen auf Zusatz von Säuren wieder unverändertes Schwefelarsen ausfallen:

$$2\,As(NH^4)^3S^3 + 6\,HCl = As^2S^3 + 6\,NH^4Cl + 3\,H^2S$$

Sulfarsenigsaures Ammonium + Chlorwasserstoff = Dreifach-Schwefelarsen + Chlorammonium + Schwefelwasserstoff

Auch in Ammoniak (vergl. S. 167), Ammoniumcarbonat, sowie in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist das Schwefelarsen leicht löslich und kann aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden:

$$2\,As^2S^3 + 4\,KHO = 3\,KAsS^2 + KAsO^2 + 2\,H^2O$$

Dreifach-Schwefelarsen + Kaliumhydroxyd = Metasulfarsenigsaures Kalium + Metarsenigsaures Kalium + Wasser

$$3\,KAsS^2 + KAsO^2 + 4\,HCl = 2\,As^2S^3 + 4\,KCl + 2\,H^2O.$$

Ein kleiner Theil des Schwefelarsens bleibt meist in Lösung, da die Zersetzungen des metasulfarsenigsauren und metarsenigsauren Salzes nicht vollkommen gleichzeitig stattfinden.

Von Salzsäure wird das Schwefelarsen selbst beim Kochen nicht verändert. Salpetersäure oxydirt es zu arseniger Säure und Arsensäure, ebenso Königswasser. Sättigt man eine verdünnte Lösung des Arsenigsäureanhydrids in Wasser mit Schwefelwasserstoff, so wird zwar alles Arsen in Arsentrisulfid verwandelt, jedoch bleibt letzteres im Colloidalzustande in Lösung. Erst auf Zusatz einer Säure oder eines wasserlöslichen Salzes geht das lösliche colloidale Sulfid in die gewöhnliche, wasserunlösliche Modification über. Borsäure und Kohlensäure bewirken jedoch diese Umwandlung nicht.

Das Arsentrisulfid diente früher unter dem Namen Königsgelb als Malerfarbe. Gegenwärtig findet es im beschränkten Maasse Anwendung als Arzneimittel, als Enthaarungsmittel (gemengt mit gelöschtem Kalk), sowie zur Reduction von Indigo.

Prüfung. Die Prüfung der in ihrer Zusammensetzung schwankenden, käuflichen Schwefelverbindungen des Arsens, welche fast immer grössere oder geringere Mengen von Arsenigsäureanhydrid enthalten, beschränkt sich auf die Ermittelung der vollständigen Flüchtigkeit.

Fünffach-Schwefelarsen, Arsenpentasulfid: As^2S^5, entsteht durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Schwefel, sowie durch Zerlegung des sulfarsensauren Natriums: $Na^3AsS^4 + 7\frac{1}{2} H^2O$, durch Salzsäure:

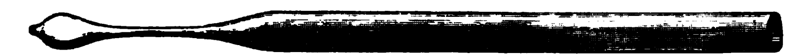
$2 Na^3AsS^4$	+	$6 HCl$	=	As^2S^5	+	$6 NaCl$	+	$3 H^2S$
Sulfarsensaures Natrium		Chlorwasserstoff		Fünffach-Schwefelarsen		Chlornatrium		Schwefelwasserstoff

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Arsensäurelösung entsteht kein Arsenpentasulfid, sondern nur ein Gemisch aus Arsentrisulfid und Schwefel (vergl. S. 344). In seinen Eigenschaften ist das Fünffach-Schwefelarsen dem Arsentrisulfid sehr ähnlich.

Erkennung. Die sämmtlichen Schwefelverbindungen des Arsens werden leicht durch ihr Verhalten gegen Cyankalium und Soda in der Hitze erkannt, wobei sie unter Bildung von Schwefelcyankalium zu metallischem Arsen reducirt werden.

Zu diesem Behufe mischt man 1 Thl. trockenen Schwefelarsens innig mit 1 Thl. Cyankalium und 2 Thln. trockenen Natriumcarbonats, bringt das Gemisch in den unteren Theil eines über der Gasflamme ausgezogenen Röhrchens (Fig. 121), wischt deren oberen Theil sorgfältig mit Fliesspapier aus und

Fig. 121.



erhitzt das Gemisch zunächst nur so stark, dass jede Spur von etwa noch vorhandener Feuchtigkeit entweicht. Nachdem auch diese durch Auswischen des

Fig. 122.

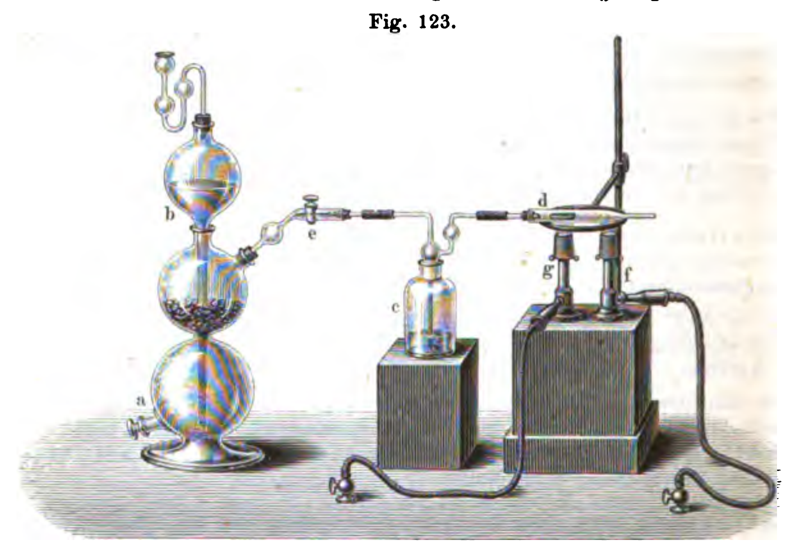


Röhrchens mittelst Fliesspapier entfernt worden ist, steigert man die Temperatur bis zum Schmelzen des Arsengemisches und erhält dasselbe einige Zeit auf dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt und bildet über dem engeren Theile des Röhrchens einen Arsenspiegel (Fig. 122).

An Stelle des Natriumcarbonats kann auch Calciumcarbonat oder gepulverter Magnesit verwendet werden.

Noch empfindlicher wird diese Reaction, wenn man sie nach den Angaben von Fresenius und Babo in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid vornimmt. Fig. 123 zeigt den hierzu erforderlichen Apparat. Das in einem Kipp'schen Apparate aus Marmor und Salzsäure in einem langsamen Strome entwickelte Kohlensäureanhydrid wird durch die in der Waschflasche *c* befindliche concentrirte Schwefelsäure getrocknet und gelangt von hier aus

Fig. 123.



in das, aus schwerschmelzbarem Glase gefertigte Reductionsrohr *d*. Das gut ausgetrocknete Gemisch aus Schwefelarsen, Soda und Cyankalium wird alsdann mittelst eines rinnenförmig zusammengebogenen Kartenblattes in das Reductionsrohr zwischen *d* und *e* (Fig. 124) gebracht, die Luft aus dem Apparate durch

Fig. 124.





Kohlensäureanhydrid vollständig ausgetrieben und das Gemenge zunächst auf das Sorgfältigste ausgetrocknet. Letzteres geschieht, indem man das Rohr seiner ganzen Länge nach mit einer Flamme gelinde erwärmt. Ist dies erreicht, so erhitzt man das Rohr bei *c* zum Glühen und erst dann mit einer zweiten Flamme von *d* nach *e* fortschreitend das Gemenge. Ist Arsen in dem Gemische vorhanden, so bildet sich alsbald bei *h* ein Arsenspiegel, während gleichzeitig kleine Mengen von Arsen entweichen und sich durch den eigenthümlichen Knoblauchgeruch bemerkbar machen.

Da das schwer schmelzbare Glas, aus welchem das Reductionsrohr anzufertigen ist, nicht selten geringe Mengen von Arsen enthält, so empfiehlt es sich, das Gemenge aus Schwefelarsen, Soda und Cyankalium nicht direct im Reductionsrohre, sondern in einem kleinen Porcellanschiffchen, welches man, beschickt mit jener Mischung, in das Reductionsrohr einschiebt, zu erhitzen.

Sulfarsenite und Sulfarseniate.

Wie bereits oben erwähnt, wird das Arsentrisulfid von den Lösungen der Sulfhydrate und der Schwefelmetalle unter Bildung von Sulfosalzen leicht aufgelöst. Letztere entsprechen theils der Formel M^3AsS^3: Orthosulfarsenite, theils der Formel $MAsS^2$: Metasulfarsenite (M = einwerthiges Metall). Einige Sulfarsenite entsprechen in ihrer Zusammensetzung auch der Formel $M^4As^2S^5$: Disulfarsenite; letztere können als eine Vereinigung von Ortho- und Metasulfarseniten: $M^3AsS^3 + MAsS^2$, aufgefasst werden. Die diesen Sulfarseniten entsprechenden sulfarsenigen Säuren H^3AsS^3: orthosulfarsenige Säure, und $HAsS^2$: metasulfarsenige Säure, sind im freien Zustande nicht bekannt. Die Salze M^3AsS^3 entstehen beim Auflösen von Arsentrisulfid in den Lösungen der Sulfhydrate, die Salze $M^4As^2S^5$ durch Auflösen des Arsentrisulfids in den Lösungen der Metallsulfide oder durch Wechselwirkung von löslichen Sulfarseniten mit Metallsalzlösungen. Die Salze, $MAsS^2$, werden gebildet bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien und alkalischen Erden auf Arsentrisulfid (nach Nilson auch bei Anwendung von Sulfhydraten) z. B.:

$$As^2S^3 + 6(NH^4)HS = 2(NH^4)^3AsS^3 + 3H^2S$$
$$As^2S^3 + 2(NH^4)^2S = (NH^4)^4As^2S^5$$
$$2As^2S^3 + 4KOH = 3KAsS^2 + KAsO^2 + 2H^2O.$$

Die Sulfarsenite der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser löslich, die der Schwermetalle in Wasser unlöslich, durch Salzsäure werden sie unter Abscheidung von Arsentrisulfid: As^2S^3, zersetzt.

Die Sulfarseniate entsprechen den Formeln M^3AsS^4: Orthosulfarseniate, $M^4As^2S^7$: Pyrosulfarseniate und $MAsS^3$: Metasulfarseniate. Die den Sulfarseniaten entsprechenden freien Sulfarsensäuren sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt; aus den Lösungen obiger Sulfarseniate wird durch Säuren Arsenpentasulfid: As^2S^5, gefällt. Die Sulfarseniate entstehen durch Digestion von Fünffach-Schwefelarsen oder von einem Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel mit gelösten Schwefelmetallen, sowie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung der Arseniate, z. B.:

$$As^2S^5 + 3Na^2S = 2Na^3AsS^4$$
$$Na^3AsO^4 + 4H^2S = Na^3AsS^4 + 4H^2O$$
$$2Na^2HAsO^4 + 7H^2S = Na^4As^2S^7 + 8H^2O.$$

Die Sulfarseniate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser mit gelber oder rother Farbe löslich, die der Schwermetalle dagegen in Wasser unlöslich. Durch Auflösen des Arsenpentasulfids in Schwefelmetalllösungen werden zunächst Pyrosulfarseniate gebildet, die durch Zusatz von Alkohol jedoch in Ortho- und Metasulfarseniate gespalten werden.

Ausmittelung des Arsens in gerichtlichen Fällen.

Die Verbindungen des Arsens zählen mit wenigen Ausnahmen zu den Giften, namentlich ist, wie bereits erwähnt, das Arsenigsäureanhydrid, der sogenannte weisse Arsenik, ein äusserst giftig wirkender Körper. Die weisse Farbe desselben, die fast völlige Geschmacklosigkeit und die verhältnissmässige Leichtigkeit, mit welcher dasselbe dem Publicum als Ratten- oder Fliegengift

zugänglich ist, sind nicht selten die Ursache von absichtlichen und unabsichtlichen Vergiftungen.

Ehe man zur Ausführung einer Untersuchung auf Arsen schreitet, hat man sich zunächst davon zu überzeugen, dass auch alle hierbei zur Verwendung kommenden Reagentien absolut frei von Arsen sind. Dasselbe geschieht, wie bereits früher bei den reinen Mineralsäuren erörtert wurde, durch geeignete Behandlung in dem weiter unten zu beschreibenden Marsh'schen Apparate. Diese Prüfung ist in dem über die Untersuchung abzufassenden Protocolle ausdrücklich zu erwähnen.

Bei einer Vergiftung mit weissem Arsenik oder mit sogenanntem Fliegensteine (metallischem Arsen) wird man in den meisten Fällen, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Körper, in dem Inhalte des Magens oder Darmes, in dem Erbrochenen oder den Resten von Speisen und Getränken kleine weisse oder schwarze Körnchen mit Hülfe der Loupe entdecken und mit der Pincette auslesen können. Diese Körnchen sind dann, nachdem sie mit wenig Wasser abgespült und hierauf getrocknet worden sind, nach den unter Arsen und Arsenigsäureanhydrid angegebenen Reactionen näher zu kennzeichnen.

Ist es nicht gelungen, Arsenigsäureanhydrid oder Fliegenstein in fester Form aufzufinden, so sind die zur Untersuchung vorliegenden Substanzen weiter in nachstehender Weise zu prüfen.

a. Nachweis im Marsh'schen Apparate. Zunächst ist die organische Substanz zu zerstören, wozu man sich am geeignetsten des Verfahrens von Fresenius und von Babo bedient:

Die möglichst zerkleinerten Untersuchungsobjecte (Magen, Mageninhalt, Darm, Speisereste etc.) werden zu diesem Behufe in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser zu einem gleichmässigen, dünnen Breie angerührt, dieser hierauf mit soviel reiner, arsenfreier Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,124 versetzt, als etwa Trockensubstanz in der Masse vorhanden ist, und wird schliesslich das Gemisch im Wasser- oder Dampfbade erwärmt, nachdem zuvor noch etwas concentrirte Lösung von Kaliumchlorat zugefügt ist. Hat die Masse die Temperatur des Bades angenommen, so fügt man von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchloratlösung zu, bis das Untersuchungsobject eine gleichartige, dünnflüssige, nur von wenigen Flocken organischer Substanz getrübte, gelbe Flüssigkeit bildet. Ist dieser Punkt erreicht, so fügt man noch etwas Kaliumchlorat zu und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden ist. Die filtrirte, auf etwa 60 bis 70° erwärmte Flüssigkeit ist alsdann mit Schwefelwasserstoffgas [1]) zu sättigen und lose verschlossen an einem mässig warmen Orte 24 Stunden bei Seite zu stellen. Hierauf wird nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit abermals 24 Stunden sich selbst überlassen, um sicher zu sein, dass das als Arsensäure vorhandene Arsen zu arseni-

---

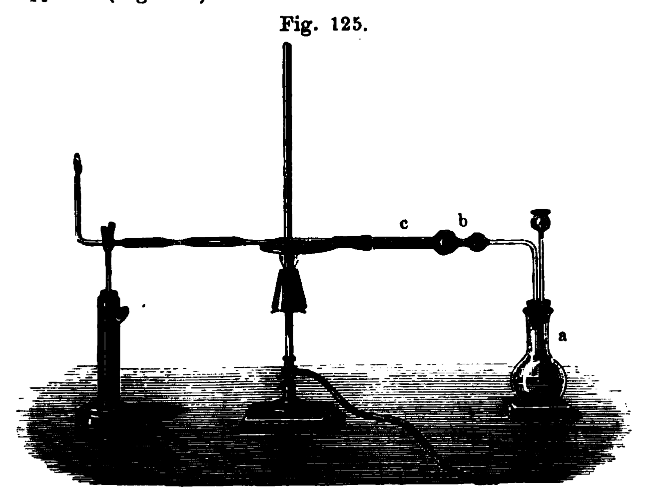
[1]) Das Schwefelwasserstoffgas ist aus arsenfreien Materialien darzustellen, am geeignetsten mittelst reiner Salzsäure aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum (vergl. S. 173). Arsenhaltige Materialien liefern arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas. Nach O. v. d. Pfordten wird letzteres vollkommen von Arsen befreit, wenn es durch ein mit Schwefelleber gefülltes Rohr geleitet wird, welches in einem etwa 30 cm langen Luftbade auf 350 bis 360° C. erhitzt wird.

Um das Schwefelwasserstoffgas auf Arsen (Arsenwasserstoff) zu prüfen, leite man 20 bis 30 Liter desselben zunächst durch concentrirte Natronlauge und sodann in Salpetersäure von 30 Proc. NHO^3. Die Salpetersäure werde hierauf eingedampft, der Rückstand mit reiner concentrirter Schwefelsäure zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt und schliesslich im Marsh'schen Apparate auf Arsen geprüft.

ger Säure reducirt und letztere als Schwefelarsen gefällt ist. Die Flüssigkeit ist hierauf gelinde zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, um kleine Mengen etwa noch gelösten Schwefelarsens abzuscheiden. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünntem Ammoniak, welches das Schwefelarsen leicht löst, behandelt. Die ammoniakalische Lösung ist alsdann in einer Porcellanschale zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand so oft mit möglichst concentrirter oder rauchender, reiner, arsenfreier Salpetersäure zu befeuchten und einzudampfen, bis eine vollständig klare Lösung erzielt ist. Um die in der so erhaltenen Flüssigkeit noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen, fügt man etwas reine concentrirte Schwefelsäure zu und dampft vorsichtig auf dem Drahtnetze so weit ein, bis sich weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid zu verflüchtigen anfangen. Die auf diese Weise erhaltene, das Arsen als Arsensäure enthaltende Lösung, ist in erster Linie in kleinen Mengen in dem Marsh'schen Apparate auf Arsen zu prüfen und der Rest davon dann eventuell zu weiteren Reactionen zu verwenden.

Der zuerst von Marsh construirte und besonders von Berzelius verbesserte Apparat (Fig. 125) besteht aus einem mit Trichterröhre versehenen

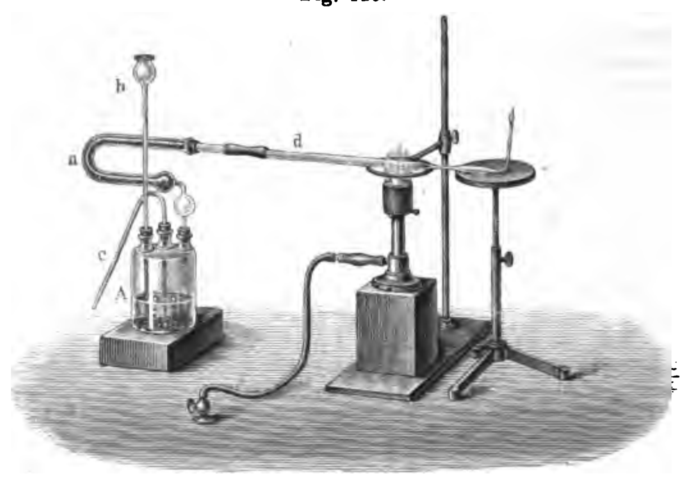
Fig. 125.



Wasserstoffentwickelungsapparate, dessen Gasentbindungsrohr zunächst mit einem Kugelrohre in Verbindung steht, in welchem sich bei *b* etwas Watte, bei *c* ein Gemisch aus Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat und Chlorcalcium befindet, um Feuchtigkeit und Spuren von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. An Stelle dieses geraden Trockenrohres kann auch ein U-förmig gebogenes, sogenanntes Chlorcalciumrohr verwendet werden (Fig. 126, a. f. S.). Dieses Trockenrohr steht weiter in Verbindung mit einer an mehreren Stellen ausgezogenen, in eine feine Spitze endenden, aus schwer schmelzbarem Glase gefertigten Reductionsröhre (Fig. 127, a. f. S.), welche ungefähr die in Fig. 128 (a. f. S.) angedeutete Weite und Form hat. Ehe der Apparat zur eigentlichen Prüfung des Untersuchungsobjectes verwendet wird, sind die erforderlichen Reagentien: Zink, Wasser und Schwefelsäure, auf ihre vollständige Reinheit von Arsen zu prüfen. Zu diesem Zwecke bringt man in den Entwickelungskolben reines, granulirtes Zink, übergiesst es mit etwas destillirtem Wasser, um das Trichterrohr abzusperren,

und fügt dann durch letzteres in kleinen Portionen ein erkaltetes Gemisch aus 1 Thle. reiner Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser zu. Ist nach einiger Zeit

Fig. 126.



die Luft durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas aus dem Apparate verdrängt, so erhitzt man die dem ersten ausgezogenen Theile des Reductions-

Fig. 127.



rohres zunächst liegende Stelle desselben durch eine Gasflamme zum Glühen und leitet gleichzeitig das entweichende Gas durch die nach unten gekehrte Spitze des Rohres in eine neutrale Lösung von Silbernitrat. Um eine Gleichmässigkeit der Wasserstoffentwickelung herbeizuführen, ist es bisweilen erforderlich, einige Tropfen Platinchloridlösung in das Entwickelungsgefäss einzutragen. Ist nach einer Stunde an der hinter der erhitzten Stelle befindlichen Verengung ein braunschwarzer Anflug von Arsen nicht zu bemerken, so sind die Materialien frei von Arsen. Die Silberlösung kann unter Umständen theilweise reducirt werden, ohne dass Arsen vorhanden ist, so z. B. durch Phosphorwasserstoff, gebildet aus dem in dem Zink häufig in Spuren vorhandenen Phosphorzink, ja sogar auch durch reines Wasserstoffgas allein.

Fig. 128.

Hat man sich in der angegebenen Weise von der Abwesenheit von Arsen in dem Zink und der Schwefelsäure überzeugt, so giesst man einen kleinen Theil der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr in den Wasserstoffentwickelungskolben, erhitzt das Reductionsrohr an mehreren Stellen — vor jeder Verengung — zum Glühen und leitet das entweichende Gas in eine neutrale Lösung von Silbernitrat. Ist die Menge des vorhandenen Arsens nicht zu gering, so bildet sich nach einiger Zeit hinter den erhitzten Stellen und zwar besonders in den Verengungen des Reductionsrohres ein braunschwarzer Anflug, der sich allmälig in einen mehr oder minder starken,

glänzenden Arsenspiegel verwandelt. Sollte selbst nach längerem Erhitzen kein Arsenspiegel oder nur ein schwacher Anflug von Arsen entstehen, so giesst man von Neuem etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Entwickelungsgefäss und fährt damit eventuell so lange fort, bis die ganze Menge eingetragen ist, da man bei dem Nachweise des Arsens auf die Erzeugung eines Arsenspiegels in erster Linie bedacht sein muss. Der Arsenspiegel verdankt seine Entstehung in dem Reductionsrohre dem Umstande, dass das gebildete Arsenwasserstoffgas beim Durchgang durch die glühende Stelle des Rohres in Wasserstoff und metallisches Arsen gespalten wird, welches sich dann in der kälteren Verengung desselben absetzt:

$$AsH^3 = As + 3H.$$

Sollte ein solcher Arsenspiegel in dem Reductionsrohre nach kürzerer oder längerer Zeit in genügender Stärke erhalten worden sein, so dreht man die zum Erhitzen des Rohres verwendeten Flammen allmälig aus und entzündet das ausströmende Wasserstoffgas an der Spitze desselben. Das etwa vorhandene Arsenwasserstoffgas, welches bei dem Entzünden zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt wird:

$$2AsH^3 + 6O = As^2O^3 + 3H^2O,$$

ertheilt der Flamme alsdann eine bläulich weisse Farbe. Bringt man eine kalte Porcellanschale in die Flamme hinein, so wird letztere derartig abgekühlt, dass nur der Wasserstoff des etwa vorhandenen Arsenwasserstoffgases verbrennt, das Arsen dagegen sich in braunen oder braunschwarzen Flecken auf dem Schälchen ablagert — Arsenflecken:

$$2AsH^3 + 3O = 2As + 3H^2O.$$

Sollte auch von diesen Arsenflecken auf der Innenfläche von Porcellanschälchen eine zur weiteren Charakterisirung genügende Anzahl erzeugt sein, so bringt man ein neues Reductionsrohr mit dem Entwickelungsgefässe in Verbindung, und leitet das überschüssige Gas in neutrale Lösung von Silbernitrat.

Ist selbst nach stundenlangem Hindurchleiten des langsam entwickelten Gases durch das an mehreren Stellen zum Glühen erhitzte Reductionsrohr kein Anflug von Arsen zu bemerken, so kann man annehmen, dass das Untersuchungsobject frei von Arsen gewesen ist. Um jedoch das Arsen durch Wasserstoff im *statu nascendi* in Arsenwasserstoff überzuführen, ist es erforderlich, dass dasselbe in Gestalt von Chlorarsen, arseniger Säure, Arsensäure oder deren Salzen vorhanden sei, da metallisches Arsen, ebenso wie trockenes Schwefelarsen, unter diesen Umständen kein Arsenwasserstoffgas liefern. Es ist ferner die Anwesenheit von oxydirenden Körpern, wie Chlor, Salpetersäure und deren Salzen, sowie von Quecksilberverbindungen, welche das Arsenwasserstoffgas zersetzen, zu vermeiden. Aus diesem Grunde hat man auch bei der Ueberführung des durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Schwefelarsens in Arsensäure durch Einwirkung von Salpetersäure, darauf zu achten, dass letztere durch Eindampfen der Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure vollständig entfernt werde.

Da auch der Antimonwasserstoff, welcher sich aus Antimonverbindungen unter denselben Bedingungen wie der Arsenwasserstoff bildet, ein ähnliches Verhalten beim Erhitzen etc. wie letzterer zeigt, so ist es von Wichtigkeit, die erzielten Spiegel oder Flecke weiter als von Arsen herrührend zu charakterisiren.

1) Farbe. Der Arsenspiegel ist stark glänzend und von braunschwarzer Farbe; der Antimonspiegel sammetartig schwarz und an dem, der erhitzten Stelle des Rohres zugekehrten Rande, zu Kügelchen zusammengeschmolzen. Der Arsenspiegel findet sich immer nur hinter der erhitzten Stelle; der An-

timonspiegel dagegen in Folge der leichteren Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffes schon theilweise vor derselben.

2) Unterchlorigsaures Natrium. Arsenflecke werden von unterchlorigsaurer Natriumlösung[1]) sogleich aufgelöst; die Antimonflecke dagegen nicht verändert:

2 As	+	3 NaClO	=	As^2O^3	+	3 NaCl
Arsen		Unterchlorigsaures Natrium		Arsenigsäure-Anhydrid		Chlornatrium

3) Flüchtigkeit. Der Arsenspiegel lässt sich im Wasserstoffstrome leicht durch Erwärmung von einer Stelle des Reductionsrohres zur anderen forttreiben. Das dabei entweichende Gas entwickelt entzündet den Geruch nach Knoblauch und erzeugt auf Porcellan Arsenflecke. Bei Weitem schwieriger ist die Verflüchtigung des Antimons.

4) Oxydation. Erhitzt man den Arsenspiegel vorsichtig in einem langsamen Luftstrome, so wird er zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt, welches sich in kleinen, glasglänzenden, durch die Loupe erkennbaren Krystallen an den kälteren Theilen absetzt. Der Antimonspiegel wird unter diesen Bedingungen in amorphes Antimonoxyd übergeführt.

5) Salpetersäure. Arsen- und Antimonflecke lösen sich beim Befeuchten mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,3 mit ziemlicher Leichtigkeit zu arseniger Säure resp. Antimonoxyd. Bringt man zu der Lösung des Arsenspiegels einen Tropfen Silbernitratlösung und eine Spur Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber. Lässt man die salpetersaure Lösung des Arsenspiegels in der Wärme verdunsten und befeuchtet dann den weissen, aus Arsensäure bestehenden Rückstand mit Silberlösung und einer Spur Ammoniak, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber. Der nach dem Verdampfen der salpetersauren Lösung des Antimonspiegels verbleibende, aus Antimonoxyd bestehende Rückstand wird durch salpetersaures Silberoxydammoniak in der Kälte nicht verändert; damit erwärmt, bewirkt er eine Reduction des Silbers.

6) Schwefelammonium. Die Arsen- und Antimonflecke lösen sich in gelbem Schwefelammonium auf. Verdunstet man die Lösungen, so hinterbleibt von dem Arsenspiegel ein gelber, aus Schwefelarsen bestehender, in Salzsäure unlöslicher, in Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung löslicher Rückstand. Das Antimon liefert orangerothes, in heisser Salzsäure lösliches, in Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung unlösliches Schwefelantimon.

7) Jod. Bringt man ein Körnchen Jod in eine Porcellanschale und deckt die den Arsen- oder Antimonspiegel enthaltende Schale darüber, so färbt sich der Arsenspiegel allmälig gelbbraun — Jodarsen —, der Antimonspiegel rothbraun — Jodantimon —. Die Färbung des Jodarsens verschwindet beim Anhauchen, nicht dagegen die des Jodantimons. Befeuchtet man beide — das Jodarsen nach dem Verschwinden der Farbe — mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, so wird gelbes Schwefelarsen, resp. orangefarbenes Schwefelantimon gebildet.

8) Die Silberlösungen. Einen weiteren charakteristischen Unterschied zeigen die Silberlösungen, in welche das unzersetzte Arsen- und Antimonwasserstoffgas eingeleitet wurden:

---

[1]) Die Lösung von unterchlorigsaurem Natrium darf zu diesem Behufe weder freies Chlor noch freie unterchlorige Säure enthalten. Sie ist entweder durch Einleiten von Chlor in Natriumhydroxydlösung oder durch Anreiben von Chlorkalk mit Natriumcarbonatlösung und Filtriren der schwach alkalischen Flüssigkeit zu bereiten.

$12 AgNO^3$	+	$3 H^2O$	+	$2 AsH^3$	=	As^2O^3	+	$12 Ag$	+	$12 HNO^3$
Salpetersaures Silber		Wasser		Arsenwasserstoff		Arsenigsäureanhydrid		Silber		Salpetersäure

$3 AgNO^3$	+	SbH^3	=	Ag^3Sb	+	$3 HNO^3$
Salpetersaures Silber		Antimonwasserstoff		Antimonsilber		Salpetersäure

Während durch das Arsenwasserstoffgas, unter Bildung von Arsenigsäureanhydrid Silber ausgeschieden wird, wird durch das Antimonwasserstoffgas schwarzes Antimonsilber gebildet. Filtrirt man beide Flüssigkeiten und fügt vorsichtig sehr kleine Mengen von Ammoniak zu, so entsteht in dem Arsenfiltrate ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber, wogegen in dem Antimonfiltrate nicht die geringste Spur Antimon vorhanden ist, mithin kein Niederschlag entsteht.

Der Nachweis des Arsens in dem Marsh'schen Apparate ist von solcher Schärfe, dass $^1/_{20}$ mg Arsenigsäureanhydrid noch einen deutlichen Arsenspiegel, $^1/_{100}$ mg dagegen nur noch einen gegen weisses Papier sichtbaren Anflug liefert. Es ist jedoch hierzu nothwendig, die Wasserstoffentwickelung nur sehr langsam von Statten gehen zu lassen, ferner die arsenhaltige Lösung nur in kleinen Portionen zuzugiessen und schliesslich das Erhitzen des Reductionsrohres wenigstens eine Stunde lang fortzusetzen.

Sollte etwa neben Arsen auch die Anwesenheit von Antimonverbindungen vermuthet werden, so ist, um jede Verwechselung der in ihren Wasserstoffverbindungen so ähnlichen Körper auszuschliessen, eine vorherige Trennung derselben zu bewirken. Zu diesem Behufe wird der durch Schwefelwasserstoff erzeugte, nöthigenfalls durch Lösen in Schwefelammonium und Wiederausfällen der Lösung mit Salzsäure von anderen Metallen befreite Niederschlag, nach dem sorgfältigen Auswaschen mit dem Filter in eine gut glasirte Porcellanschale gebracht und mit sehr concentrirter oder rauchender Salpetersäure so oft eingedampft, bis eine vollständige Lösung erzielt ist. Der Rückstand ist alsdann mit wenig reiner Natronlauge aufzuweichen und mit 2 bis 3 Thln. fein zerriebenen, wasserfreien Natriumcarbonats und 1 Thle. Natriumnitrats zu mischen. Die gesammte Masse trägt man in einen Silbertiegel ein, reibt die Porcellanschale noch mit etwas Natriumcarbonat aus und giebt dies ebenfalls in den Tiegel. Der Inhalt ist zunächst bei gelinder Wärme zu trocknen und dann vorsichtig zum Schmelzen zu erhitzen. Sieht die Schmelze rein weiss aus, so ist die organische Substanz vollkommen zerstört und das Arsen in arsensaures Natrium, das Antimon in metantimonsaures Natrium verwandelt. Weicht man alsdann die Masse mit Wasser derartig auf, dass sie vollständig gleichmässig geworden ist, und fügt dann noch $^1/_4$ des Volums Alkohol zu, so scheidet sich alles Antimon als metantimonsaures Natrium ab, während das Arsen als arsensaures Salz in Lösung bleibt. Das Ungelöste ist nach dem vollständigen Absetzen durch ein kleines Filter zu trennen, und mit alkoholhaltigem Wasser auszuwaschen. Das Filtrat kann dann nach Entfernung des Alkohols durch Erwärmen, und nach Zerstörung der vorhandenen salpetersauren Salze durch Eindampfen mit Schwefelsäure (bis zur Entwickelung von Dämpfen des Schwefelsäurehydrats), zur weiteren Prüfung in dem Marsh'schen Apparate verwendet werden.

b) Verfahren von Schneider und Fyfe (H. Beckurts). In vielen Fällen kann der Nachweis des Arsens bei forensisch-chemischen Analysen auch in folgender Weise geführt werden: Die zu untersuchenden Substanzen werden

so viel als möglich zerkleinert, hierauf mit 20- bis 25procentiger arsenfreier Salzsäure zu einem dünnen Breie angerührt, letzterer sodann mit etwa 20 g einer 4procentigen, arsenfreien Eisenchlorürlösung [1]) versetzt und von diesem Gemische aus einer geräumigen, tubulirten Retorte, deren Hals schräg emporgerichtet und unter einem stumpfen Winkel mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, vorsichtig $^1/_3$ derartig abdestillirt, dass in der Minute etwa 3 ccm übergehen. Organische Substanzen, welche grössere Mengen von Wasser enthalten, sind vor dem Versetzen mit Salzsäure einzudampfen (um Verlust von Arsen zu vermeiden, nach eventueller Neutralisation mit Natriumcarbonat), oder auch mit Salzsäure von mehr als 25 Proc. zu versetzen.

Ist die Menge des vorhandenen Arsens nicht zu gross, so ist die ganze Menge desselben in dem ersten Destillate enthalten. Bei grösseren Mengen von Arsen ist die Operation zu wiederholen und ist zu diesem Zwecke der Destillationsrückstand mit 100 ccm Salzsäure zu versetzen und von Neuem der Destillation zu unterwerfen. Je concentrirter die Salzsäure ist, um so leichter destillirt das Arsen als Chlorarsen über.

Der Nachweis des Arsens in dem auf diese Weise gewonnenen Destillate geschieht derartig, dass man dasselbe allmälig in den Marsh'schen Apparat einträgt und das hierdurch gebildete Arsenwasserstoffgas in der auf S. 353 erörterten Weise kennzeichnet.

Auch nach dem Verfahren der *Pharmac. germ.*, *Ed. II.* (s. S. 191) lässt sich in einem Theile des nach obigen Angaben gewonnenen salzsäurehaltigen Destillates der Nachweis des Arsens führen.

Da das Arsen nach obigem Verfahren, wenn es als Arsenigsäureanhydrid oder als Arsensäure in dem Untersuchungsobjecte enthalten ist, vollständig als Chlorarsen in das Destillat übergeht, so kann man sich dieser Methode auch zur quantitativen Bestimmung des Arsens bedienen. Letzteres würde am geeignetsten als Schwefelarsen zur Wägung zu bringen sein (vergl. S. 360).

Metallisches Arsen und Schwefelarsen werden nach dem Verfahren von Schneider und Fyfe nur zum Theil in Chlorarsen verwandelt.

c) Verfahren von Fresenius und Babo. Das nach den auf S. 350 gemachten Angaben gewonnene Schwefelarsen kann auch als solches direct nach dem Verfahren von Fresenius und Babo gekennzeichnet werden (vergl. S. 348).

Verfasser dieses Buches pflegt zum Nachweis des Arsens in forensisch-chemischen Fällen stets den Marsh'schen Apparat zu benutzen und zu diesem Zwecke sich des unter a. (S. 350) oder unter b. (S. 355) angegebenen Verfahrens zu bedienen.

Im Nachstehenden mögen noch einige in der Praxis öfter vorkommende Fälle des Arsennachweises, bei denen die Anwendung des Marsh'schen Apparates meistentheils nicht erforderlich ist, erörtert werden. Namentlich sind es gewisse Farben, welche durch ihren mehr oder minder beträchtlichen Gehalt an Arsen schädlich auf die damit in nähere Berührung Kommenden einwirken, und in Folge dessen zuweilen Veranlassung zur Untersuchung geben.

Grüne Farben. Das Schweinfurter Grün, welches im Wesentlichen aus einer Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer besteht, wird nicht selten zum Färben von Tapeten, Stoffen, Spielwaaren etc. verwendet

[1]) Eisenchlorür wird durch Auflösen von Eisendrehspänen in Salzsäure von 20 bis 25 Proc. und Eindampfen der filtrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden, Lösung zur Trockne arsenfrei erhalten.

und kann durch den sich ablösenden Staub, oder durch den an feuchten Wänden sich allmälig entwickelnden Arsenwasserstoff schädlich auf die Gesundheit einwirken. Um in derartigen Gegenständen Arsen nachzuweisen, digerirt man entweder einen Theil derselben mit reiner, arsenfreier Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,124) oder man sucht etwas von dem Farbstoffe abzuschaben und verfährt mit diesem auf gleiche Weise. Bringt man einen Theil der so erhaltenen Lösung auf ein blankes Kupferblech und erhitzt vorsichtig die betreffende Stelle, so bildet sich ein stahlgrauer Fleck von Arsenkupfer. Die Reaction wird noch empfindlicher, wenn man in einen anderen Theil der salzsauren Lösung ein Stückchen blankes Kupferblech einsenkt und das betreffende Gefäss (Reagensglas) längere Zeit in kochendes Wasser eintaucht. Nach kürzerer oder längerer Zeit wird sich dann bei Anwesenheit von Arsen das Kupferblech mit einem stahlgrauen Ueberzuge bekleiden. Da jedoch Antimon-, Wismuth- und Quecksilberverbindungen ebenso wie auch schweflige Säure ähnliche Schwärzungen veranlassen, so ist entweder der entstandene Ueberzug weiter auf Arsen zu prüfen, oder noch eine zweite Reaction mit der salzsauren Lösung des Untersuchungsobjectes (s. unten) auszuführen. Die weitere Erkennung des Arsenkupfers geschieht, 1) indem man das mit Wasser abgespülte und getrocknete Kupferblech zusammenrollt und in einem Glasröhrchen erhitzt, wodurch ein Theil des Arsens, wenn die Menge desselben nicht zu klein ist, unverändert sich verflüchtigt und einen schwachen Arsenspiegel liefert, ein anderer Theil aber zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt wird, welches sich als weisser, krystallinischer Anflug an den kälteren Theilen des Glasrohres ansetzt. 2) Indem man das betreffende Kupferblech mit Eisenchlorid und Salzsäure der Destillation (s. Prüfung der Anilinfarben) unterwirft.

Einen weiteren Theil der salzsauren Lösung des grünen Farbstoffes versetzt man mit dem doppelten Volum Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 188) und erwärmt einige Zeit im Wasserbade. Die Anwesenheit von Arsen macht sich durch eine mehr oder minder starke Bräunung oder Abscheidung von metallischem Arsen bemerkbar, welches nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen weiter als solches charakterisirt werden kann.

Ueber weitere Prüfungsmethoden s. nachstehend unter Anilinfarben.

Der Nachweis des Kupfers ist in derartigen, Schweinfurter Grün enthaltenden Farben leicht durch Digestion einer Probe des Untersuchungsobjectes mit Ammoniak zu führen. Etwa vorhandenes Kupfer löst sich mit blauer Farbe. Die blaue Lösung, mit Salzsäure angesäuert und mit etwas gelber Blutlaugensalzlösung versetzt, erleidet eine Braunfärbung durch gebildetes Ferrocyankupfer.

Zuweilen macht sich die Anwesenheit von Arsen in grün gefärbten Gegenständen schon beim Anzünden und Verglimmenlassen durch das Auftreten von Knoblauchgeruch bemerkbar.

Der Nachweis des Arsens in dem Pompejanischen Roth und den damit gefärbten Gegenständen, sowie in anderen Farben, ist in einer ähnlichen Weise wie in den grünen Farben oder in den Anilinfarben zu führen.

Anilinfarben. Die im Handel befindlichen Anilinfarben sind nicht selten durch Arsensäure, welche zur Fabrikation derselben Verwendung findet, verunreinigt. Zur Ausmittelung der Arsensäure unterwirft man einige Gramm der betreffenden Farbe oder die damit gefärbten, genügend zerkleinerten Gegenstände der Destillation mit reiner, starker Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorür. Führt man die Destillation bis auf ein möglichst kleines Volum des Rückstandes aus, so ist alles Arsen als Chlorarsen überdestillirt und kann dieses in dem Destillat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und weitere

Untersuchung des ausgeschiedenen Schwefelarsens (s. oben) als solches erkannt werden. Der Nachweis des Arsens kann in obigen Destillaten auch in der Weise erbracht werden, dass man dasselbe in den Marsh'schen Apparat einträgt oder es nach den Angaben der Pharmacopöe auf Arsen prüft (s. S. 191).

As^2O^5	+	$4FeCl^2$	+	$4HCl$	=	As^2O^3	+	$2Fe^2Cl^6$	+	$2H^2O$
Arsensäure-anhydrid		Eisenchlorür		Chlor-wasserstoff		Arsenigsäure-anhydrid		Eisen-chlorid		Wasser

As^2O^3	+	$6HCl$	=	$2AsCl^3$	+	$3H^2O$
Arsenigsäure-anhydrid		Chlor-wasserstoff		Chlorarsen		Wasser

Mit Anilinroth gefärbte Flüssigkeiten sind zuvor auf ein kleines Volum einzudampfen. Soll Arsen in Fruchtsäften, welche mit Fuchsin gefärbt sind, nachgewiesen werden, so verdünnt man ein grösseres Quantum, 1 bis 2 Liter, derselben zunächst mit Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt alsdann die Mischung mit einem blanken, spiralig aufgewundenen, dünnen Kupferbleche längere Zeit im Wasserbade. Bei Anwesenheit von nicht zu geringen Mengen von Arsen wird sich dasselbe nach kürzerer oder längerer Zeit mit einem grauen Ueberzuge bekleiden. Zur weiteren Charakterisirung kann dann das zerkleinerte Kupferblech, nach dem Abspülen mit Wasser, der Destillation mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas Eisenchlorid, unterworfen, und das Destillat wie oben angegeben auf Chlorarsen geprüft werden.

Die Prüfung der Anilinfarben auf Arsen lässt sich auch in der Weise ausführen, dass man dieselben mit der vier- bis fünffachen Menge Salpeter mischt und das Gemenge durch allmäliges Eintragen in einen zum Glühen erhitzten dünnwandigen Eisentiegel verpufft. In der Schmelze kann dann das Arsen in folgender Weise nachgewiesen werden.

Die vollkommen weisse Schmelze werde mit Wasser aufgeweicht, die Lösung filtrirt und mit Salpetersäure sauer gemacht. Nachdem man die Flüssigkeit behufs Zersetzung des gebildeten Kaliumnitrits einige Zeit gekocht hat, fügt man derselben Silberlösung zu und filtrirt den etwa dadurch entstandenen Niederschlag ab. Die so gewonnene klare Mischung überschichtet man vorsichtig in einem Reagensglase mit verdünnter Ammoniaklösung. War Arsen in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine rothbraune Zone von arsensaurem Silber (vergl. S. 344).

Wasser. Um Wasser auf Arsen zu prüfen, hat man ein grösseres Quantum, 20 bis 50 Liter, nach Zusatz von etwas Salpetersäure einzudampfen, in dem Rückstande durch Erhitzen mit reiner, concentrirter Schwefelsäure die Nitrate und Chloride zu zersetzen und dann die Masse im Marsh'schen Apparate zu prüfen.

Luft. Die Atmosphäre von Zimmern, deren Wände mit arsenhaltigen Tapeten bekleidet sind, enthält nicht selten Arsen, indem letzteres einestheils durch mechanische Verstäubung, anderentheils durch Arsenwasserstoffgas, dessen Bildung durch die Feuchtigkeit der Wände und den in Zersetzung befindlichen Kleister veranlasst wird, in die Zimmerluft gelangt. Die Prüfung derartiger Luft auf Arsen ist in folgender Weise zu bewerkstelligen. Durch ein 50 bis 60 cm langes, $1/2$ bis 1 cm weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, in dessen erstem Drittel sich Asbest, welcher zuvor mit Salzsäure ausgekocht, dann ausgewaschen, getrocknet und geglüht worden war, in dessen zwei übrigen Dritteln sich zuvor ebenso behandelter, jedoch alsdann noch mit reiner Natronlauge befeuchteter Asbest befindet, wird, nachdem das erste Drittel des Rohres zum

Glühen erhitzt ist, eine grössere Menge der zu prüfenden Luft (50 bis 100 Liter) mittelst eines Aspirators langsam hindurch gesogen. Das etwa vorhandene Arsenwasserstoffgas wird auf diese Weise zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt, welches von dem Natronhydrat aufgenommen wird. Zieht man daher nach beendeter Operation den natronhaltigen Asbest mit heissem Wasser aus, so lässt sich diese Flüssigkeit nach dem Filtriren und Neutralisiren mit Schwefelsäure zur weiteren Prüfung in dem Marsh'schen Apparate verwenden.

Quantitative Bestimmung des Arsens.

Um das Arsen in seinen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe zunächst in Arsensäure über, fällt dieselbe alsdann mit Magnesiamixtur (s. S. 324) als Ammoniummagnesiumarsenat und bringt es in Gestalt dieser Verbindung zur Wägung. In den meisten Fällen wird es erforderlich sein, das Arsen zunächst durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen überzuführen [1]), letzteres auszuwaschen und dann durch wiederholtes vorsichtiges Eindampfen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure zu verwandeln. Die Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure lässt sich auch leicht in der Weise bewirken, dass man ersteres im feuchten Zustande vom Filter in ein geräumiges Becherglas abspritzt, das Filter mit ammoniakhaltigem Wasser nachwäscht und das Filtrat nebst dem Schwefelarsen im Wasserbade zur Trockne bringt. Der Rückstand ist hierauf unter sorgfältiger Abkühlung mit rauchender Salpetersäure zu übergiessen, das Gemisch mit einigen Tropfen Brom zu versetzen und alsdann unter zeitweiligem Umschwenken bis zur vollständigen Lösung bei Seite zu stellen. Die erzielte Lösung ist endlich durch Eindampfen von dem grössten Theile der Salpetersäure zu befreien und dann zur weiteren Bestimmung zu verwenden. Sollte die Menge des Schwefelarsens eine zu grosse sein, um auf einmal in Arsensäure verwandelt werden zu können, so sammelt man dasselbe auf einem gewogenen Filter (s. S. 238) und nimmt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° nur einen aliquoten Theil davon. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene, nicht zu verdünnte Arsensäurelösung wird zur Abscheidung des Arsens mit Ammoniak übersättigt, sodann mit Magnesiamixtur und der Hälfte des Gesammtvolums an Alkohol versetzt und 1 bis 2 Tage lang bei Seite gestellt. Das ausgeschiedene Ammoniummagnesiumarsenat ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln und mit einem Gemische aus 1 Thl. Ammoniak, 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser so lange auszuwaschen, bis das abfliessende Filtrat, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silberlösung, nur noch eine sehr schwache Trübung giebt. Der Niederschlag ist alsdann bei 100 bis 105° bis zum constanten Gewichte zu trocknen und als: $AsMg(NH^4)O^4 + \frac{1}{2}H^2O$ zu wägen. Zu der so ermittelten Gewichtsmenge ist noch für je 15 ccm der Flüssigkeit, in welcher sich das Ammoniummagnesiumarsenat abgeschieden hatte, 1 mg als Correctur zuzuzählen. Das Waschwasser bleibt unberücksichtigt. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$2\left(As\frac{Mg}{NH^4}O^4 + \tfrac{1}{2}H^2O\right) : 2\,As = \text{gefundene Menge} : x$$
$$(380) \qquad\qquad (150)$$

---

[1]) Hierbei ist es nothwendig, schliesslich die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit so lange gelinde zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, um kleine Mengen gelöst gebliebenen Schwefelarsens abzuscheiden.

Befindet sich das Arsen als arsenige Säure in Lösung, so kann dasselbe, bei Abwesenheit von Verbindungen, welche Schwefelwasserstoff zersetzen (Salpetersäure, Eisenoxydsalze etc.), behufs quantitativer Bestimmung auch als Schwefelarsen: As^2S^3, zur Wägung gebracht werden. Zu diesem Zwecke leitet man durch die genügend verdünnte, schwach saure Lösung, welche sich in einer Kochflasche (s. S. 131) befindet, zunächst etwa 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid, um die Luft vollständig zu verdrängen, und sättigt alsdann die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff. Hierauf leitet man durch das Liquidum abermals Kohlensäureanhydrid, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr bemerkbar ist, sammelt dann das ausgeschiedene Schwefelarsen auf einem gewogenen Filter (s. S. 238), wäscht es aus und trocknet es schliesslich bei 100^0 bis zum constanten Gewichte.

Bei toxicologischen Analysen ist ein aliquoter Theil des zuvor gleichmässig gemischten Untersuchungsobjectes in der im Vorstehenden beschriebenen Weise mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu oxydiren, das Arsen dann mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen abzuscheiden und letzteres endlich in gleicher Weise in Ammoniummagnesiumarsenat überzuführen. Vergl. auch S. 356.

Antimon, Sb.

Atomgewicht 120. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Das Metall selbst und eine Anzahl seiner Verbindungen wurden zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus dargestellt.

Vorkommen. Das Antimon findet sich in der Natur nur selten gediegen; hauptsächlich kommt es in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanz oder Antimonglanz: Sb^2S^3, vor. In Begleitung von Schwefelarsen und anderen Schwefelmetallen findet sich das Schwefelantimon in vielen Mineralien, so z. B. mit Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber in den Fahlerzen, dem Bournonit: $2PbS + Cu^2S + Sb^2S^3$, dem Zinkenit: $PbS + Sb^2S^3$, dem Plagionit: $4PbS + 3Sb^2S^3$, dem Federerz: $2PbS + Sb^2S^3$, dem Kupferantimonglanz: $Cu^2S + Sb^2S^3$, etc. In Verbindung mit Schwefelsilber bildet das Schwefelantimon das dunkle Rothgültigerz: $3Ag^2S + Sb^2S^3$, den Miargyrit: $Ag^2S + Sb^2S^3$, das Sprödglaserz: $5Ag^2S + Sb^2S^3$, etc.

Mit Sauerstoff verbunden: Sb^2O^3, kommt das Antimon vor als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz oder Valentinit in rhombischen Krystallen, als Senarmontit in regulären Octaëdern. In der neueren Zeit ist das Antimonoxyd: Sb^2O^3, auch in derben, durch Kieselsäure verunreinigten, ziemlich mächtigen Massen in Californien aufgefunden worden. Kleine Mengen von Antimon kommen auch als Antimonoxysulfid: $Sb^2O^3 + 2Sb^2S^3$, in dem Rothspiessglanzerze vor.

Darstellung. Das käufliche metallische Antimon wird aus dem natürlich vorkommenden, durch Ausschmelzen gewonnenen Schwefelantimon bereitet, indem man dasselbe entweder mit Eisen zusammenschmilzt und es so von Schwefel befreit, oder indem man es röstet, wobei sich der Schwefel in Schwefligsäureanhydrid, das Antimon in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, verwandelt. Letzteres wird alsdann durch Kohle zu Metall reducirt. Um das Schwefelantimon in der ersterwähnten Weise durch Eisen zu entschwefeln, bringt man in einen Schmelztiegel 100 Thle. Schwefelantimon, 42 Thle. Schmiedeeisen (Abfälle), 10 Thle. wasserfreien Natriumsulfats und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Thle. Kohle, und erhitzt das Ganze zur Rothgluth. Das gebildete metallische Antimon:

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Eisen}}{3\,Fe} = \underset{\text{Antimon}}{2\,Sb} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{3\,FeS}$$

sammelt sich allmälig am Boden des Tiegels als Regulus an, während das gleichzeitig gebildete Schwefeleisen, gemischt mit Schwefelnatrium, entstanden durch Einwirkung der Kohle auf das zugesetzte Natriumsulfat, den Regulus als leicht schmelzbare Masse bedeckt, die nach dem Erkalten leicht davon getrennt werden kann.

Der grösste Theil des im Handel vorkommenden metallischen Antimons wird durch Rösten des Schwefelantimons in Flammöfen, unter fortwährendem Umrühren gewonnen. Hierbei wird der Schwefel in Schwefligsäureanhydrid, das Antimon in antimonsaures Antimonoxyd — Spiessglanzasche — übergeführt, welches dann durch Schmelzen mit Kohle und Natriumcarbonat zu Metall reducirt wird.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Metall enthält gewöhnlich noch kleine Mengen von Arsen, Blei und anderen Metallen. Um es davon zu befreien, schmilzt man das käufliche Metall zunächst mehrmals unter Zusatz von etwas Schwefelantimon und schliesslich unter Zusatz von Natriumcarbonat und etwas Salpeter, wodurch die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Ganz rein wird das Antimon durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. reinen, aus Algarotpulver bereiteten Antimonoxyds mit 8 Thln. wasserfreien Natriumcarbonats und 2 Thln. Kohle erhalten.

Eigenschaften. Das Antimon ist ein silberweisses, glänzendes Metall mit krystallinisch-blätterigem Gefüge. Es ist spröde und lässt sich in Folge dessen leicht pulvern. Es schmilzt bei 430°; beim Erstarren krystallisirt es in Rhomboëdern. Bei Weissgluthhitze lässt es sich destilliren. Das specif. Gewicht beträgt 6,7. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Antimon an der Luft keine Veränderung, wird es aber zum Schmelzen erhitzt, so verbrennt es zu Antimonoxyd, welches sich theilweise als weisser Rauch verflüchtigt, theilweise sich in Krystallen um die erkaltende Metallkugel lagert. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist das Metall unlöslich. Heisse concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in Antimonsulfat; Salpetersäure, ohne es zu lösen, in ein Gemisch von Antimonoxyd und Antimonsäure; Königswasser, je nach der Dauer der Einwirkung, in Antimonchlorür oder Antimonchlorid. Im Chlorgase verbrennt das fein gepulverte Antimon mit Lebhaftigkeit zu Antimonchlorid.

Explosives Antimon. Leitet man durch eine Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure einen schwachen, aber constanten galvanischen Strom, so scheidet sich, wenn man als positiven Pol eine Antimonplatte, als negativen Pol eine Kupfer- oder Platinplatte anwendet, an letzterem eine Schicht silberglänzenden Antimons vom specifischen Gewichte 5,78 ab. Wird letzteres mit einem scharfen Gegenstande geritzt, oder mit einem glühenden Drahte berührt, so zerstäubt es explosionsartig unter Entwickelung eines weissen, von Antimonchlorid herrührenden Dampfes. Dieses explosive Antimon ist kein reines Metall, sondern anscheinend eine lose Verbindung von Antimon mit Antimonchlorid.

Prüfung. Das käufliche Antimon, welches sowohl zur Bereitung verschiedener pharmaceutischer Präparate, als auch zur Darstellung von Metalllegirungen — Britanniametall: 90 Thle. Zinn, 10 Thle. Antimon; Letternmetall: 4 Thle. Blei, 1 Thl. Antimon; Zapfenlagermetall (Antifrictionsmetall): 5 Thle. Kupfer, 85 Thle. Zinn, 10 Thle. Antimon; *Métal argentin*: 85,5 Thle. Zinn, 14,5 Thle. Antimon; Ashburymetall: 77,8 Thle. Zinn, 19,4 Thle. Antimon, 2,8 Thle. Zink — Verwendung findet, ist nicht selten mit Arsen, Blei, Kupfer, Eisen verunreinigt. Um es hierauf zu prüfen, löst man das gepulverte Metall in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und ermittelt die fraglichen Verunreinigungen in der so erzielten, zuvor etwas eingedampften Lösung nach den unter *Liquor Stibii chlorati* angegebenen Methoden. Die gute Beschaffenheit des Antimons ergiebt sich zum Theil bereits durch das blätterig-krystallinische Gefüge und die leichte Schmelzbarkeit desselben zu einem glänzenden Metallkorne. Die erzielte Metallkugel verflüchtige sich in der Löthrohrflamme vollständig, ohne Entwickelung von Knoblauchgeruch (Arsen) und ohne Erzeugung eines gelben Beschlags (Blei).

Erkennung der Antimonverbindungen. Schmilzt man eine Antimonverbindung mit Soda oder Cyankalium auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme, so bilden sich spröde Metallkörner, welche sich mit geruchlosem, weissem Rauche von Antimonoxyd, der sich theilweise auf der Kohle als weisser Beschlag ablagert, verflüchtigen. Das geschmolzene Metallkorn glüht nach dem Erhitzen kurze Zeit unter Entwickelung eines weissen Rauches fort. Häufig bekleidet sich dasselbe auch mit einem Netze weisser, glänzender, nadelförmiger Krystalle von Antimonoxyd.

Die in Wasser und in Säuren löslichen Antimonverbindungen liefern mit Schwefelwasserstoff orangerothes Schwefelantimon: Sb^2S^3, leicht löslich in Schwefelammonium und ätzenden Alkalien, unlöslich in Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung. Concentrirte Salzsäure löst das Schwefelantimon zu Antimonchlorür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die in Säuren unlöslichen Antimonverbindungen werden im fein vertheilten Zustande durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium in lösliche Doppelverbindungen übergeführt, aus welchen durch Salzsäure ebenfalls orangerothes Schwefelantimon gefällt wird.

Die durch Lösen des Schwefelantimons in starker Salzsäure erzielte Lösung von Antimonchlorür kann nach dem vorsichtigen Eindampfen zu folgenden Reactionen verwendet werden:

Mit Wasser verdünnt scheidet sich Basisch-Chlorantimon (Algarotpulver) als weisser Niederschlag ab, welcher auf Zusatz von Weinsäure

wieder verschwindet. Kaliumhydrat bewirkt eine weisse, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Fällung. Taucht man in eine Antimonchlorürlösung oder überhaupt in jede salzsäurehaltige, von Salpetersäure freie Antimonlösung ein Platinblech und darauf einen Zinkstab derartig ein, dass er das Platinblech berührt, so bekleidet sich das Platinblech nach kurzer Zeit mit einem schwarzen, festhaftenden Ueberzuge von metallischem Antimon, welches in officineller Salzsäure selbst beim Erwärmen sich nicht löst, wohl aber nach Zusatz eines Tropfens Jodtinctur. Diese für das Antimon sehr charakteristische Reaction ist von solcher Empfindlichkeit, dass man mit Sicherheit noch 0,00005 g Antimon in 1 ccm Flüssigkeit nach $^1/_4$ stündigem Stehen nachweisen kann (Fresenius). Ueber das Verhalten des Antimonwasserstoffgases siehe unten.

Bringt man eine Antimonverbindung an einem Asbestfaden in den oberen Reductionsraum des Bunsen'schen Brenners (vergl. Flamme kohlenstoffhaltiger Verbindungen), so färbt sich die Flamme grünlich; hält man ein mit kaltem Wasser gefülltes Porcellanschälchen dagegen, so bildet sich ein braunschwarzer Fleck von metallischem Antimon. Arsen zeigt ein sehr ähnliches Verhalten; es tritt jedoch dabei der Geruch nach Knoblauch auf und wird der Arsenfleck von Natriumhypochloritlösung gelöst, was bei dem Antimonflecke nicht der Fall ist (vergl. S. 354).

Quantitative Bestimmung. Behufs quantitativer Bestimmung ist das Antimon zunächst durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer verdünnter Lösung in Schwefelantimon überzuführen. Auch hierbei ist es, ähnlich wie bei der Fällung des Schwefelarsens, erforderlich, schliesslich die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit, zur Abscheidung der letzten Spuren von Schwefelantimon, so lange gelinde zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Das Schwefelantimon ist alsdann auf einem gewogenen Filter (s. S. 238) zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen. Von dem so getrockneten Schwefelantimon ist ein aliquoter Theil in einen geräumigen, gewogenen Porcellantiegel zu schütten und hierauf das Filter mit dem noch anhängenden Schwefelantimon, zur Gewichtsbestimmung der angewendeten Menge desselben, nach nochmaligem Trocknen bei 100°, zurückzuwiegen. Zur Ueberführung der so dem Gewichte nach bekannten Menge Schwefelantimon in Antimonsäure befeuchtet man dasselbe zunächst mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure und giesst dann vorsichtig in den möglichst mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel die acht- bis zehnfache Menge reiner rauchender Salpetersäure. Ist die Einwirkung in der Kälte beendet, so erwärmt man das Gemisch im Wasserbade zunächst so lange mit aufgelegtem Uhrglase, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht. Nach deren vollständiger Beendigung entfernt man das Uhrglas, nachdem man es zuvor mit Wasser abgespritzt hat, dampft bis zur Trockne ein und erhitzt die zurückgebliebene weisse Masse allmälig bis zum starken Glühen. Sollte der Verdampfungsrückstand noch nicht rein weiss gefärbt sein, so ist derselbe vor dem Glühen nochmals mit rauchender Salpetersäure einzudampfen. Der Rückstand besteht aus antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4. Die Berechnung auf Antimon geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(304)}{Sb^2O^4} : \underset{(240)}{2\,Sb} = \text{gefundene Menge } Sb^2O^4 : x$$

Ist das Antimon in der zu bestimmenden Verbindung als Antimonoxyd vorhanden oder enthält die betreffende Lösung nur Antimonchlorür: $SbCl^3$, so kann dasselbe auch als Schwefelantimon: Sb^2S^3, zur Wägung gebracht werden (vergl. Bestimmung des Arsens S. 360). Das bei 100° getrocknete Schwefelantimon hält jedoch noch 0,6 bis 1 Proc. Wasser mit Hartnäckigkeit zurück; erst bei 200° wird es vollkommen wasserfrei.

In dem Antimonoxyd und den sich davon ableitenden Verbindungen (Brechweinstein, Antimonchlorür etc.) kann das Antimon auch maassanalytisch bestimmt werden. Zu diesem Zwecke löst man soviel von der zu bestimmenden Antimonoxydverbindung in Wasser oder Salzsäure auf, als 0,1 g Antimonoxyd entspricht, versetzt die Lösung mit Weinsäure, neutralisirt sie sodann annähernd mit Natriumcarbonat und übersättigt sie schliesslich mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung. Die klare Mischung ist hierauf, nach Zusatz von etwas Stärkekleister, mit soviel Zehntel-Normal-Jodlösung (12,7 g J zu 1000 ccm) unter Umrühren zu versetzen, bis eine bleibende Blaufärbung eintritt. Aus der verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern Zehntel-Normaljodlösung, von denen 1 ccm (= 0,0127 g J) 0,0072 g Antimonoxyd: Sb^2O^3, entspricht, lässt sich dann leicht die Menge von Antimonoxyd berechnen, welche in dem zur Titration verwendeten Quantum der zu bestimmenden Antimonoxydverbindung vorhanden war:

$$Sb^2O^3 + 4J + 2H^2O = Sb^2O^5 + 4HJ$$

Sb^2O^3	$4J$
288	508
7,2	12,7
0,0072	0,0127

Antimonwasserstoff: SbH^3.

Bringt man die löslichen Sauerstoffverbindungen des Antimons oder die Chlorverbindungen desselben in einen Wasserstoffentwickelungsapparat, so mengt sich, ähnlich wie bei dem Arsen, dem entweichenden Gase Antimonwasserstoff bei. Mit weniger Wasserstoffgas gemengt wird der Antimonwasserstoff erhalten durch Uebergiessen einer Legirung von Zink und Antimon (3 : 2) mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche, welches angezündet, unter Entwickelung eines weissen Rauches, mit grünlich-weisser Flamme zu Antimonoxyd verbrennt.

$$2SbH^3 + 6O = Sb^2O^3 + 3H^2O.$$

Kühlt man die Flamme durch Hineinhalten einer kalten Porcellanschale ab, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Antimon scheidet sich in tief schwarzen Flecken auf der Schale ab — Antimonflecken —:

$$2SbH^3 + 3O = 2Sb + 3H^2O.$$

Durch ein an mehreren Stellen zum Glühen erhitztes Glasrohr geleitet, zerfällt der Antimonwasserstoff in Wasserstoff und Antimon, welches sich als schwarzer Metallspiegel absetzt:

$$SbH^3 = Sb + 3H.$$

Aus Silberlösung fällt der Antimonwasserstoff schwarzes Antimonsilber.

$$SbH^3 + 3AgNO^3 = SbAg^3 + 3HNO^3$$

SbH^3	$3AgNO^3$	$SbAg^3$	$3HNO^3$
Antimon-wasserstoff	Silbernitrat	Antimon-silber	Salpeter-säure

Durch Salpetersäure und andere oxydirend wirkende Agentien, sowie durch concentrirte Schwefelsäure wird der Antimonwasserstoff zersetzt. Bei — 102,5° C. erstarrt der Antimonwasserstoff zu einer festen Masse, die bei — 91,5° C. wieder schmilzt.

Ueber die Unterscheidung der Arsenflecke und Arsenspiegel von den Antimonflecken und Antimonspiegeln siehe unter dem gerichtlichen Nachweise des Arsens.

Ein fester, dem festen Arsenwasserstoff entsprechender Antimonwasserstoff ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt.

Chlorverbindungen des Antimons.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Antimon unter Feuererscheinung und bildet je nach der Menge desselben zwei Verbindungen:

$SbCl^3$: Antimonchlorür oder Antimontrichlorid,
$SbCl^5$: Antimonchlorid oder Antimonpentachlorid.

Antimonchlorür, Antimontrichlorid: $SbCl^3$.

Moleculargewicht: 226,5.

(In 100 Thln., Sb: 52,98, Cl: 47,02.)

Geschichtliches. Das Antimonchlorür ist zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus durch Destillation von Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid bereitet worden.

Darstellung. Das reine Antimonchlorür lässt sich leicht darstellen durch Destillation eines innigen Gemenges aus 1 Thle. Antimonpulver und 3 Thln. Quecksilberchlorid, oder von 3 Thln. Schwefelantimon und 7 Thln. Quecksilberchlorid in einer weithalsigen, mit Vorlage versehenen Retorte:

$$\underset{\text{Antimon}}{2\,Sb} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{3\,HgCl^2} = \underset{\text{Antimonchlorür}}{2\,SbCl^3} + \underset{\text{Quecksilber}}{3\,Hg}$$

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{3\,HgCl^2} = \underset{\text{Antimonchlorür}}{2\,SbCl^3} + \underset{\text{Schwefelquecksilber}}{3\,HgS}$$

Der Hals der Retorte, in welcher die Destillation vorgenommen wird, muss ziemlich heiss gehalten werden, damit sich das gebildete Chlorantimon nicht darin verdichte. Das bei Anwendung von Schwefelantimon zurückbleibende Schwefelquecksilber (Zinnober) führte früher den Namen Antimonzinnober, *Cinnabar Antimonii*. Auch durch Erhitzen von Antimon im Chlorstrome und Rectificiren des gebildeten Chlorürs über etwas Antimonpulver (zur Entfernung von gebildetem Antimonpentachlorid), sowie durch Destillation einer Lösung von Schwefelantimon in Salzsäure (s. *Liquor stibii chlorati*), wobei zunächst Wasser und Salzsäure, später reines Chlorantimon übergeht, lässt sich diese Verbindung rein erhalten.

Eigenschaften. Das reine Antimonchlorür bildet eine weisse, durchscheinende, blätterig-krystallinische, weiche Masse, welche bei 73,2°

schmilzt und bei 223° siedet. Das specif. Gewicht der geschmolzenen Krystalle beträgt bei 73,2° 2,676; das specif. Gewicht des Dampfes 8,1 (Luft = 1) oder 113,25 (H = 1). An der Luft liegend, zieht die Verbindung Feuchtigkeit an und verwandelt sich in eine trübe, flüssige Masse, welche sich auf Zusatz von mehr Wasser in Salzsäure und Basisch-Chlorantimon zerlegt. Die Zusammensetzung des letzteren — des Algarotpulvers — ist je nach der Menge des einwirkenden Wassers, nach der Temperatur und der Dauer des Auswaschens eine verschiedene. Die durch kaltes Wasser aus dem Antimonchlorür abgeschiedene Verbindung ist der Zusammensetzung nach als Antimonoxychlorür: $SbOCl$, zu betrachten:

$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2HCl,$$

das durch heisses Wasser gefällte weisse krystallinische Pulver besteht dagegen im Wesentlichen aus einer Verbindung von Antimonoxychlorür mit Antimonoxyd: $2SbOCl + Sb^2O^3$:

$$4SbCl^3 + 5H^2O = (2SbOCl + Sb^2O^3) + 10HCl.$$

Versetzt man 1 Mol. $SbCl^3$ mit 3 bis 10 Mol. Wasser, so besitzt das gebildete Antimonoxychlorür (nach einigem Stehen) krystallinische Beschaffenheit, wogegen es bei Anwendung von 10 bis 45 Mol. Wassers nur als amorphes Pulver resultirt. Auch durch Erhitzen von 1 Mol. $SbCl^3$ mit 1 Mol. Alkohol auf 160° lässt sich Antimonoxychlorür in weissen Krystallen erhalten.

Eine concentrirte Lösung von Weinsäure verhindert die Fällung des Antimonchlorürs mit Wasser. In starkem Alkohol, in Aether, in Benzol, in Schwefelkohlenstoff ist das Antimonchlorür ohne Zersetzung löslich.

Das Antimonchlorür verbindet sich mit vielen Metallchloriden zu gut krystallisirenden Doppelverbindungen, z. B.: $2KCl + SbCl^3$, $3KCl + SbCl^3$, $3NaCl + SbCl^3$, $2NH^4Cl + SbCl^3 + H^2O$, $3NH^4Cl + SbCl^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, $BaCl^2 + SbCl^3 + 2\frac{1}{2}H^2O$ etc.

Algarotpulver.

Syn.: *Pulvis Algaroti, Pulvis angelicus.*

Mit obigem Namen bezeichnet man gewöhnlich das weisse, krystallinische Pulver, welches beim Vermischen einer mehr oder minder concentrirten Lösung von Antimontrichlorid mit der 15- bis 20fachen Menge heissen Wassers resultirt. Die Zusammensetzung dieses, gegen Ende des 16. Jahrhunderts von dem Veroneser Arzte Victor Algarotus zuerst arzneilich angewendeten Präparates ist keine vollständig constante. Wendet man jedoch zur Zersetzung des Antimonchlorürs mehr als 45 Mol. Wasser an, so entspricht die Zusammensetzung des Präparates, wenn man 1 Thl. $SbCl^3$ mit 5 bis 50 Thln. Wasser mischt, der Formel $2SbOCl + Sb^2O^3$. Das Algarotpulver scheidet sich häufig zunächst nur als amorpher Niederschlag ab, der sich jedoch allmälig in ein Haufwerk feiner, glänzender Nadeln verwandelt. In vollständiger Reinheit, und zwar in rhombischen Krystallen, wird die Verbindung $2SbOCl + Sb^2O^3$ erhalten, wenn man 1 Mol. $SbCl^3$ mit 3 Mol. Alkohol auf 140 bis 150° erhitzt.

Durch anhaltendes Auswaschen mit heissem Wasser, schneller durch Digeriren mit Natriumcarbonatlösung, lässt sich dem Algarotpulver das Chlor vollständig entziehen.

Liquor stibii chlorati.

Syn.: Spiessglanzbutter, *Butyrum Antimonii s. Stibii.*

Unter obigen Bezeichnungen ist eine Auflösung von Antimonchlorür in verdünnter Salzsäure im Gebrauche.

Darstellung. Man bringt in einen geräumigen Kolben 4 Thle. rohe möglichst arsenfreie Salzsäure vom specif. Gewichte 1,16 und 1 Thl. fein gepulverten Schwefelantimons und erwärmt die Mischung an einem gut ventilirten Orte unter zeitweiligem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade oder auf dem Sandbade, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat und das Schwefelantimon ganz oder wenigstens nahezu gelöst ist:

Sb^2S^3	+	$6\,HCl$	=	$3\,H^2S$	+	$2\,SbCl^3$
Schwefel-antimon (336)		Chlor-wasserstoff (209 = 684 Thln. Salzsäure von 32 Proc.)		Schwefel-wasserstoff		Chlorantimon (453)

Obschon nach vorstehender Gleichung 336 Thle. Schwefelantimon zur Lösung nur 684 Thle. roher Salzsäure von 32 Proc. H Cl erfordern, so wendet man in praxi doch nahezu die doppelte Menge davon an, weil einestheils in dem Maasse, wie die Säure durch gebildetes Antimonchlorür schwächer wird, die Einwirkung derselben auf das Schwefelantimon sich sehr verlangsamt, anderentheils weil durch Verdampfung nicht unbeträchtliche Mengen Salzsäure verloren gehen.

Die Einwirkung der Salzsäure auf das Schwefelantimon wird sehr wesentlich verstärkt, wenn man von Zeit zu Zeit vorsichtig eine kleine Menge Salpetersäure zufügt. Die Erwärmung muss jedoch alsdann fortgesetzt werden, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen.

Ist das Schwefelantimon gelöst, so lässt man die Flüssigkeit absetzen, indem man den Kolben auf die Seite legt, und giesst dieselbe in eine gut glasirte Porcellanschale klar ab. Der Rückstand kann entweder durch Asbest filtrirt werden, oder man rührt ihn von Neuem mit wenig Salzsäure an und lässt ihn abermals absetzen. Die gesammte Menge der so erhaltenen, möglichst geklärten Flüssigkeit wird alsdann im Sandbade oder auf einem Drahtnetze etwa bis auf die Hälfte eingedampft. Hierauf lässt man von Neuem absetzen und bringt alsdann die geklärte Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte. Der Rest ist durch Asbest zu filtriren. Nachdem man die Retorte in Verbindung mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage gebracht hat, wird die gesammte Lösung im Sandbade der Destillation unterworfen und diese zunächst so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser eine starke milchige Trübung veranlasst. Man wechselt hierauf die Vorlage und setzt dann die Destillation so lange fort, bis sich nur noch ein kleiner Rückstand in der Retorte befindet. Bei dieser Operation geht zunächst Wasser, Salzsäure und das als Chlorarsen vorhandene Arsen über, welches bei 134° siedet. Letzteres ist vollkommen entfernt, sobald das bei 223° siedende Chlorantimon anfängt überzudestilliren. Dieser Punkt kennzeichnet sich durch die starke Trübung, welche ein Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser verursacht. Setzt man

alsdann die Destillation nach dem Wechsel der Vorlage weiter fort, so geht reines, krystallinisch erstarrendes Antimonchlorür über, während das vorhandene Chlorblei und Chloreisen in dem Destillationsrückstande verbleiben. Das so gewonnene Chlorantimon ist alsdann in Wasser, dem man ein gleiches Gewicht reiner, officineller Salzsäure zugesetzt hat, zu lösen und mit so viel dieser Mischung zu verdünnen, bis die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,34 bis 1,36, entsprechend einem Gehalte von circa $33\frac{1}{3}$ Proc. $SbCl^3$, besitzt. 100 Thle. Destillat werden hierzu 60 bis 70 Thle. $12\frac{1}{2}$ Proc. HCl enthaltender Salzsäure erfordern.

Nach E. Reichardt lässt sich ein arsenfreier *Liquor stibii chlorati* erzielen, wenn man 1 Thl. sehr fein gepulverten Schwefelantimons mit 4 Thln. möglichst arsenfreier roher Salzsäure in einem geräumigen Glaskolben bis zum Sieden erhitzt, nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung die Flüssigkeit, in der sich noch etwas unverändertes Antimon befindet, erkalten lässt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, nach 24 stündigem Stehen filtrirt und das klare Filtrat mit der sechsfachen Menge Wasser vermischt. Das Arsen verbleibt unter obigen Bedingungen als Schwefelarsen in dem Rückstande. Das krystallinisch ausgeschiedene Algarotpulver ist alsdann nach dem Absetzen zu sammeln, einige Male mit Wasser auszuwaschen, bei 20 bis 30° zu trocknen und endlich von Neuem in Salzsäure zu lösen. Zu letzterem Zwecke übergiesst man 1 Thl. des lufttrockenen Algarotpulvers mit $3\frac{1}{2}$ Thln. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl, lässt die Mischung ohne zu erwärmen unter zeitweiligem Umschwenken 24 Stunden stehen, filtrirt hierauf vom ausgeschiedenen Chlorblei ab und bringt endlich die Lösung durch Verdünnen mit Salzsäure oder durch Eindampfen im Wasserbade auf das specifische Gewicht 1,34 bis 1,36.

Die theoretische Ausbeute an reinem Antimontrichlorid: $SbCl^3$, beträgt aus 100 Thln. Schwefelantimon 134,8 Thle., mithin die an *Liquor stibii chlorati* von $33\frac{1}{3}$ Proc. $SbCl^3$ 404,4 Thle.:

$$\underset{(336)}{Sb^2S^3} : \underset{(453)}{2\,SbCl^3} = 100 : x$$

$$x = 134{,}8.$$

In praxi wird sich die Ausbeute natürlich etwas geringer gestalten, je nachdem das angewendete Schwefelantimon eine grössere oder geringere Reinheit besitzt.

Prüfung. Der *Liquor stibii chlorati* bilde eine farblose, allmälig durch einen geringen Eisengehalt sich gelb färbende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt. Die weitere Reinheit ergiebt sich durch folgende Reactionen:

Blei. a) Der mit einem mehrfachen Volum Alkohol gemischte Liquor erleide keine Trübung — Chlorblei —.

b) Versetzt man den mit Wasser verdünnten Liquor mit Kalilauge im Ueberschusse, so verschwinde der zunächst entstandene Niederschlag wieder. Fügt man zu der eventuell filtrirten Flüssigkeit klares Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium, so darf die Flüssigkeit nicht getrübt werden — Blei, Kupfer, Zink —.

c) Der mit dem doppelten Gewichte gepulverter Weinsäure versetzte Liquor werde auf Zusatz eines mehrfachen Volums verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt, sondern liefere beim Schütteln nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung.

Kupfer. Das Filtrat des mit Ammoniak im Ueberschusse versetzten Liquors zeige keine Blaufärbung.

Eisen. Der mit Weinsäurelösung verdünnte Liquor erleide auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung keine Blaufärbung.

Antimonpentachlorid. Fügt man den mit Weinsäurelösung verdünnten klaren, eisenfreien Liquor zu einer verdünnten, jodsäurefreien Jodkaliumlösung, so darf sich keine Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod bemerkbar machen. Letzteres ist eventuell durch Schütteln mit Chloroform an der violetten Färbung desselben weiter zu erkennen:

$SbCl^5$	+	$2KJ$	=	$SbCl^3$	+	$2KCl$	+	$2J$
Antimon-pentachlorid		Jodkalium		Antimon-trichlorid		Chlorkalium		Jod

Arsen. Der mit einem doppelten Volume des Bettendorf'schen Reagens (s. S. 188) gemischte Liquor zeige nach längerem Erwärmen im Wasserbade keine Bräunung von ausgeschiedenem Arsen.

Antimonchlorid, Fünffach-Chlorantimon, Antimonpentachlorid: $SbCl^5$.

Diese Verbindung entsteht durch Einleiten von überschüssigem Chlor in geschmolzenes Antimonchlorür, oder durch Erwärmen von metallischem Antimon in einem lebhaften Chlorstrome.

Das Antimonchlorid bildet eine farblose oder schwach gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Chlor und Antimonchlorür zerfällt. Bei -6^0 verwandelt sich das Fünffach-Chlorantimon in eine Krystallmasse. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und verwandelt sich in eine weisse Masse: $SbCl^5 + 4H^2O$. Mit viel Wasser gemischt, zersetzt es sich in Antimonsäure und Salzsäure; Weinsäure hindert die Abscheidung der Antimonsäure.

Dem Antimonchlorür: $SbCl^3$, entspricht ein **Antimonbromür**: $SbBr^3$, und ein **Antimonjodür**: SbJ^3, welche sich durch directe Vereinigung der Elemente bilden. Man löst zu diesem Behufe Brom oder Jod in Schwefelkohlenstoff, trägt fein gepulvertes überschüssiges Antimonmetall ein, und lässt die erzielte Lösung verdunsten.

Das **Antimonbromür**: $SbBr^3$, bildet farblose, sublimirbare, rhombische Octaëder, die bei 90^0 schmelzen und bei 275^0 sieden. Durch Wasser wird es ähnlich dem Chlorür zersetzt.

Das **Antimonjodür**, SbJ^3, krystallisirt in kleinen, rothbraunen, sublimirbaren, sechsseitigen Blättchen, die bei 165^0 schmelzen.

Antimonpentabromid: $SbBr^5$, und **Antimonpentajodid**: SbJ^5, sind kaum bekannt.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen des Antimons.

An Oxyden sind bekannt:

Sb^2O^3: Antimonoxyd oder Antimonigsäureanhydrid oder Antimontrioxyd,

Sb^2O^4: Antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd,

Sb^2O^5: Antimonsäureanhydrid oder Antimonpentoxyd.

An Säuren:

H^3SbO^3: Antimonige Säure,
$HSbO^2$: Metantimonige Säure
H^3SbO^4: Antimonsäure,
$H^4Sb^2O^7$: Pyroantimonsäure,
$HSbO^3$: Metantimonsäure.

Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid, Antimontrioxyd: Sb^2O^3.

Moleculargewicht: 288.

(In 100 Thln., Sb: 83,33, O: 16,67.)

Syn.: *Stibium oxydatum album*, *Stibium oxydatum emeticum*, *Stibium oxydatum griseum*, *Flores antimonii*, Spiessglanzoxyd.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande scheint schon Dioscorides und Plinius das Antimonoxyd gekannt zu haben, jedoch sprechen erst Aetius im 6. Jahrhundert und Geber im 8. Jahrhundert bestimmt davon. Im 15. Jahrhundert gab Basilius Valentinus eingehendere Vorschriften zu seiner Bereitung. Im reinen Zustande wurde es zuerst von Proust im Jahre 1802 dargestellt.

Das Antimonoxyd kommt in der Natur als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz fertig gebildet vor (vergl. S. 360); künstlich kann dasselbe auf verschiedenen Wegen bereitet werden.

1) Auf trockenem Wege. Verbrennt man das Antimon an der Luft oder erhitzt man es bei beschränktem Luftzutritte, so bildet sich ein weisser Rauch von Antimonoxyd, welcher sich zu glänzenden, nadelförmigen Krystallen verdichtet — *Flores antimonii*, Spiessglanzblumen —. Zur Darstellung der Spiessglanzblumen erhitze man Antimon in einem schräg liegenden, lose bedeckten Tiegel zur Rothgluth; das gebildete Antimonoxyd setzt sich an dem oberen Theile des Tiegels an, von wo es leicht entfernt werden kann.

Das auf diese Weise dargestellte Antimonoxyd enthält jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4.

2) Auf nassem Wege. a) 1 Thl. sehr fein gepulverten Antimons wird mit 4 Thln. Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,18 und 8 Thln. Wasser so lange bis nahe zum Sieden erhitzt, als sich noch eine Einwirkung bemerkbar macht. Das gebildete Antimonoxyd ist alsdann mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaction auszuwaschen. Das auf diese Weise gewonnene Präparat führte früher wegen seiner grauen, durch etwas unzersetztes Antimon verursachten Farbe den Namen *Stibium oxydatum griseum*. Das *Stibium oxydatum griseum* enthält ebenso wie die *Flores Antimonii* meist kleine Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4.

b) Am bequemsten erhält man im reinen Zustande das Antimonoxyd durch Digestion von Algarotpulver mit Natriumcarbonatlösung. Zu diesem Zwecke giesst man eine beliebige Menge des officinellen *Liquor stibii chlorati* (Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure) unter Umrühren in die in einem geeigneten Gefässe befindliche 15 fache Menge heissen Wassers. Das hierdurch abgeschie-

dene Algarotpulver: $2\,SbOCl + Sb^2O^3$, lässt man absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab und wäscht es durch wiederholte Decantation mit destillirtem Wasser bis nahezu zur neutralen Reaction aus. Schliesslich bringt man den feuchten Niederschlag in eine Porcellanschale, erwärmt dieselbe im Dampfbade und setzt unter Umrühren so viel von einer heissen Lösung von Natriumcarbonat zu, dass eine stark alkalische Reaction eintritt. Unter Aufbrausen verwandelt sich hierdurch das noch vorhandene Oxychlorür des Antimons in Antimonoxyd:

$$(2\,SbOCl + Sb^2O^3) + Na^2CO^3 = 2\,Sb^2O^3 + 2\,NaCl + CO^2$$

$(2\,SbOCl + Sb^2O^3)$	$+\ Na^2CO^3$	$=\ 2\,Sb^2O^3$	$+\ 2\,NaCl$	$+\ CO^2$
Algarotpulver	Natrium-carbonat	Antimon-oxyd	Chlor-natrium	Kohlen-säure-anhydrid

Das Auswaschen ist hierauf, nachdem die Mischung noch einige Zeit erwärmt ist, von Neuem zu beginnen und so lange fortzusetzen, bis im Filtrate durch Silberlösung keine Chlorreaction mehr eintritt. Dann werde das Präparat bei mässiger Wärme getrocknet.

100 Thle. *Liquor stibii chlorati* von $33\frac{1}{3}$ Proc. $SbCl^3$ liefern der Theorie nach 21,19 Thle. Antimonoxyd:

$$2\,SbCl^3 : Sb^2O^3 = 100 : x; \quad x = 21,19$$

(453 = 1359) (288)

von 33,3 Proc.

Eigenschaften. Das auf nassem Wege aus Algarotpulver bereitete Antimonoxyd bildet ein weisses, krystallinisches, neutrales Pulver. Erhitzt man dasselbe, so färbt es sich gelb und verwandelt sich bei Luftzutritt allmälig unter Aufnahme von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4. Bei Luftabschluss lässt es sich leicht schmelzen und unzersetzt sublimiren. Im krystallisirten Zustande ist es dimorph, indem es als Senarmontit in regulären Octaëdern vom specifischen Gewichte 5,22 bis 5,33, als Valentinit in rhombischen Prismen vom specifischen Gewichte 5,6 auftritt. In Wasser ist das Antimonoxyd unlöslich, ebenso in Salpetersäure, dagegen löst es sich leicht in Salzsäure zu Antimonchlorür, in Königswasser, je nach der Dauer der Einwirkung, zu Antimonchlorür oder -chlorid. Auch in Weinsäure und in sauren weinsauren Alkalien, sowie in Kali- und Natronlauge ist dasselbe, namentlich im frisch bereiteten Zustande, leicht löslich.

Wird Antimonoxyd mit Alkalicarbonat zusammengeschmolzen, so treibt es aus letzterem die Kohlensäure aus; beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser bleibt jedoch das unveränderte Oxyd wieder zurück. Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat entsteht eine in Wasser lösliche, Kalium-, bezüglich Natriummetantimonit enthaltende Masse.

Das Antimonoxyd unterscheidet sich von den im Aeusseren ihm sehr ähnlichen Verbindungen, dem antimonsauren Antimonoxyd: Sb^2O^4, dem Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5, und der Metantimonsäure: $HSbO^3$, einmal dadurch, dass es leicht beim Erhitzen schmilzt, ferner auch, dass es beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silberlösung reducirend auf dieselbe einwirkt, indem es sich dabei in Antimonsäure verwandelt.

Das Antimonoxyd verhält sich gegen starke Säuren wie eine schwache Base, gegen starke Basen wie eine schwache Säure. Die Antimonsalze an-

organischer Säuren sind sehr unbeständiger Natur; schon beim Zusammenbringen mit Wasser erleiden sie unter Abscheidung von Antimonoxyd eine Zersetzung. Beständiger sind die Salze einiger organischer Säuren, wie z. B. der Brechweinstein. Die Antimonoxydsalze leiten sich von den betreffenden Säuren derartig ab, dass in denselben entweder Wasserstoffatome durch die einwerthige Gruppe SbO: Antimonyl, oder durch das dreiwerthige Antimon: Sb, vertreten sind, z. B. $SbO.NO^3$: Antimonnitrat, $Sb^2(SO^4)^3$: Antimonsulfat, erhalten durch Lösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure, bezüglich in heisser concentrirter Schwefelsäure.

Die salzartigen Verbindungen, welche das Antimonoxyd beim Kochen oder Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat eingeht, können als Salze der metantimonigen Säure: $HSbO^2$, als Metantimonite (s. unten) aufgefasst werden.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Antimonoxyds ergiebt sich zunächst durch die Farbe und durch die leichte Löslichkeit in Salzsäure oder in Weinsäure. Die salzsaure Lösung ist dann weiter auf Blei, Kupfer, Zink, Eisen und Arsen in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise zu prüfen.

Chlornatrium. Mit Wasser geschüttelt gebe das Filtrat weder mit Silberlösung eine Trübung, noch hinterlasse es beim Verdunsten einen Rückstand.

Algarotpulver. Mit Natriumcarbonatlösung digerirt, gebe das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und dem Zusatze von Silbernitratlösung keine Reaction auf Chlor, auch enthalte jenes Filtrat weder Schwefelsäure — nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum zu erkennen —, oder Salpetersäure — durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung (siehe S. 286) nachzuweisen —.

Antimonsäure. Die durch Auflösen des Antimonoxyds in Salzsäure erzielte Lösung veranlasse nach dem Verdünnen mit Weinsäurelösung, in verdünnter, jodsäurefreier Jodkaliumlösung keine Abscheidung von Jod; letztere würde sich durch eine Braunfärbung der Flüssigkeit, bezüglich durch eine Rothfärbung des damit geschüttelten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs bemerkbar machen. Auch durch directes Erwärmen des fraglichen Antimonoxyds mit reinem Jodkalium und chlorfreier Salzsäure wird die gleiche Reaction hervorgerufen:

Sb^2O^5	+	$10KJ$	+	$10HCl$	=	$2SbJ^3$	+	$10KCl$	+	$5H^2O$	+	$4J$
Antimonsäureanhydrid		Jodkalium		Chlorwasserstoff		Antimonjodür		Chlorkalium		Wasser		Jod

Sb^2O^4	+	$8KJ$	+	$8HCl$	=	$2SbJ^3$	+	$8KCl$	+	$4H^2O$	+	$2J$
Antimonsaures Antimonoxyd		Jodkalium		Chlorwasserstoff		Antimonjodür		Chlorkalium		Wasser		Jod

---

Als Antimonglas, *Vitrum antimonii*, bezeichnet man eine rothe, glasartige Masse, welche durch Zusammenschmelzen von Antimonoxyd und Schwefelantimon erhalten wird. Dasselbe wurde früher zur fabrikmässigen Darstellung von Antimonpräparaten, namentlich von Antimonchlorür und von Brechweinstein, verwendet. Zu diesem Behufe schmolz man Spiessglanzasche, *Cinis antimonii*, welche durch Rösten von Schwefelantimon bereitet wird (siehe oben bei Darstellung des Antimons) und im Wesentlichen aus antimonsaurem Antimonoxyd gemischt mit Schwefelantimon besteht, entweder für sich oder nach Zusatz von Schwefelantimon.

Antimonige Säure.

Das Hydrat des Antimonigsäureanhydrids, die antimonige Säure: H^3SbO^3 oder $Sb(OH)^3$, scheidet sich als ein weisser Niederschlag ab bei vorsichtigem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zu Brechweinsteinlösung. Sie entsteht ferner durch freiwillige Zersetzung des weinsauren Antimonyls: $C^4H^5(SbO)O^6$, welches aus Baryumbrechweinstein: $[C^4H^4(SbO)O^6]^2Ba$, durch verdünnte Schwefelsäure erhalten werden kann. Die antimonige Säure bildet ein feines, weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Die metantimonige Säure: $HSbO^2$ oder $SbO.OH$, wird als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, wenn Antimonchlorürlösung mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat versetzt wird:

$$SbCl^3 + 3KHO = SbO.OH + 3KCl + H^2O.$$

In einem Ueberschusse von Kalium- oder Natriumhydroxyd, nicht dagegen in Kalium- und Natriumcarbonat und in Ammoniak, löst sich die metantimonige Säure zu metantimonigsaurem Kalium oder Natrium wieder auf:

$$HSbO^2 + KHO = KSbO^2 + H^2O.$$

Die metantimonige Säure besitzt nur eine geringe Beständigkeit, indem sie schon beim Kochen mit Wasser in Antimonoxyd wieder übergeführt wird. Sie besitzt ebenso wie das Antimonoxyd sowohl die Eigenschaften einer schwachen Säure, da sie mit Kalium und Natrium Verbindungen: Metantimonite, eingeht, als auch gleichzeitig die einer schwachen Base, indem sie mit starken Säuren unbeständige Salze des Antimonoxyds liefert.

Das Natriummetantimonit: $NaSbO^2 + 3H^2O$, krystallisirt aus einer heissen Lösung von Antimonoxyd in Natronlauge in farblosen, stark glänzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen rhombischen Octaëdern.

Das Kaliummetantimonit: $KSbO^2$, ist nicht krystallisirbar.

Antimonsäureanhydrid oder Antimonpentoxyd: Sb^2O^5.

Das Anhydrid der Antimonsäure entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Antimonsäure: H^3SbO^4, Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$, oder Metantimonsäure: $HSbO^3$, auf eine Temperatur von 275°:

$$\begin{aligned} 2H^3SbO^4 &= Sb^2O^5 + 3H^2O \\ H^4Sb^2O^7 &= Sb^2O^5 + 2H^2O \\ 2HSbO^3 &= Sb^2O^5 + H^2O. \end{aligned}$$

Auch beim Eindampfen von fein gepulvertem Antimon mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes auf 275° wird Antimonsäureanhydrid erhalten.

Bei Glühhitze geht das Anhydrid unter Abgabe von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, über:

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O.$$

Das Antimonsäureanhydrid bildet ein blassgelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches, nicht schmelzbares Pulver von 5,6 specifischem Gewicht. Mit jodsäurefreiem Jodkalium und reiner Salzsäure erwärmt, entsteht eine braune, freies Jod enthaltende Lösung (s. oben). Ammoniakalische Silberlösung wird selbst beim Erwärmen nicht davon reducirt.

Antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd: Sb^2O^4.

Antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd: Sb^2O^4, findet sich in der Natur als Antimonocker und als Stiblith: $Sb^2O^4 + H^2O$; es entsteht beim Glühen der Antimonsäure und ihres Anhydrids, beim Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft, beim Rösten des Schwefelantimons etc. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver von 6,69 specifischem Gewicht, welches auch von Säuren wenig angegriffen wird. Beim Erhitzen färbt es sich gelb, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Wird es in geringer Menge einer lang anhaltenden, intensiven Erhitzung ausgesetzt, so verflüchtigt es sich allmälig. Das Antimontetroxyd wird gewöhnlich als Antimonantimoniat: $Sb^2(SbO^4)^2$, oder als Antimonylmetantimoniat: $SbO(SbO^3)$, betrachtet. Wird dasselbe mit Kalihydrat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen, so verbleibt eine weisse, in kochendem Wasser lösliche Masse, $K^2Sb^2O^5$: Kaliumhypoantimoniat. Zu den Hypoantimoniaten gehören auch die als Romeït: $CaSb^2O^5$, und Ammiolit: $CuSb^2O^5$, bezeichneten Mineralien.

Antimonsäure oder Orthoantimonsäure: H^3SbO^4.

Die Antimonsäure wird durch tropfenweises Eintragen von Fünffach-Chlor-Antimon in kaltes Wasser als ein gelatinöser Niederschlag von metallartig zusammenziehendem Geschmacke und deutlich saurer Reaction erhalten:

$2SbCl^5$	+	$8H^2O$	=	$2H^3SbO^4$	+	$10HCl$
Fünffach-Chlorantimon		Wasser		Antimonsäure		Chlorwasserstoff

Der auf einer Gypsplatte getrocknete Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $2H^3SbO^4 + H^2O$. Ueber Schwefelsäure getrocknet, wird die Säure wasserfrei: H^3SbO^4. Die Antimonsäure besitzt ebenso wie die Phosphor- und Arsensäure die Fähigkeit, leicht in anhydrische Säuren überzugehen. Schon bei 100° giebt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$:

$$2H^3SbO^4 = H^4Sb^2O^7 + H^2O,$$

bei 200° geht letztere in Metantimonsäure: $HSbO^3$, über:

$$H^4Sb^2O^7 = 2HSbO^3 + H^2O.$$

Wird das Erhitzen auf 275° fortgesetzt, so entsteht Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5:

$$2HSbO^3 = Sb^2O^5 + H^2O,$$

welches schliesslich, über 300° erhitzt, unter Abgabe von Sauerstoff in das beständige antimonsaure Antimonoxyd: Sb^2O^4, übergeht:

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O.$$

Die Salze der dreibasischen Antimonsäure: H^3SbO^4 oder $SbO(OH)^3$, werden als Antimoniate, die der vierbasischen Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$ oder $Sb^2O^3(OH)^4$, als Pyroantimoniate, die der einbasischen Metantimonsäure: $HSbO^3$ oder $SbO^2(OH)$, als Metantimoniate bezeichnet.

Metantimonsäure: $HSbO^3$.

Syn.: *Acidum stibicum.*

Geschichtliches. Das Kaliumsalz der Metantimonsäure wurde bereits im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus als *Antimonium diaphoreticum* bereitet. Die Metantimonsäure selbst wandte zuerst Kerkring im Jahre 1665 als *Materia perlata Kerkringii* arzneilich an.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von 1 Thl. fein gepulverten Antimons mit 6 Thln. officineller Salpetersäure unter zeitweiligem Hinzufügen von etwas Salzsäure. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis alles graue Antimonpulver verschwunden ist, und wird dann die Masse zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene Rückstand ist durch Auswaschen von anhaftender Salpetersäure vollkommen zu befreien und alsdann zu trocknen.

Auch durch Eindampfen des metantimonsauren Kaliums: $KSbO^3$, mit überschüssiger Salpetersäure und Auswaschen des Rückstandes lässt sich die Metantimonsäure leicht bereiten.

Eigenschaften. Die Metantimonsäure bildet ein weisses, nicht schmelzbares, in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure nahezu unlösliches Pulver von schwach saurer Reaction. Von Weinsäure und concentrirter Salzsäure wird sie gelöst und kann aus letzterer Lösung durch Zusatz von Wasser wieder gefällt werden. Im lufttrockenen Zustande enthält die Metantimonsäure 2 Mol. Wasser.

Die Metantimonsäure ist eine schwache einbasische Säure, deren Salze in Wasser schwer oder unlöslich sind. Dieselben werden, wie bereits erwähnt, als Metantimoniate bezeichnet. Auf 275° erhitzt, geht die Metantimonsäure unter Abgabe von Wasser in Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5, und dieses beim Glühen schliesslich unter Abgabe von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, über.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit der Metantimonsäure ergiebt sich, ausser durch vorstehende Eigenschaften, noch durch folgende Reactionen:

Antimonoxyd. Mit ammoniakalischer Silberlösung digerirt, zeige sich keine Schwärzung.

Salpetersäure. Das Filtrat der mit Wasser digerirten Metantimonsäure gebe nach dem Vermischen mit einem gleichen Volum Schwefelsäure und Schichten der Mischung mit einer Lösung von Eisenvitriol, selbst bei längerem Stehen, keine braune Zone.

Kali. Digerirt man die Metantimonsäure mit Salpetersäure und verdampft das Filtrat, so darf nur ein sehr geringer, die Kaliumflammenreaction nicht gebender Rückstand bleiben.

Ueber das metantimonsaure Kalium, *Kali stibicum*: $KSbO^3$, und das pyroantimonsaure Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, wird bei Besprechung der Alkalimetalle das Nähere erörtert werden.

Schwefelverbindungen des Antimons.

Das Antimon verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen:

Sb^2S^3: Dreifach-Schwefelantimon oder Antimonsulfür,
Sb^2S^5: Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonsulfid.

Dreifach-Schwefelantimon, Antimonsulfür, Antimontrisulfid: Sb^2S^3.

Moleculargewicht: 336.

In 100 Thln., Sb: 71,43, S: 28,57.

Das Antimonsulfür ist in zwei verschiedenen Modificationen bekannt, einer schwarzen, krystallinischen: *Stibium sulfuratum nigrum*, und einer rothen, amorphen: *Stibium sulfuratum rubeum*.

I. Schwarzes Schwefelantimon.

Syn.: *Stibium sulfuratum nigrum*, *Antimonium crudum*, Schwefelspiessglanz, Grauspiessglanz.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war bereits im Alterthume bekannt. Den Schwefelgehalt desselben erkannte jedoch erst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert.

Dieses wichtigste aller Antimonerze findet sich in den Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges an verschiedenen Orten, so z. B. in Ungarn (Liptau, Rosenau, Felsöbanya), in Siebenbürgen, in Böhmen, am Harze, in Frankreich, in England, auf Chios, Borneo etc.

Gewinnung. Die Hauptmenge der im Handel befindlichen Verbindung wird durch Ausschmelzen des natürlichen Minerals bei möglichst niederer Temperatur — Aussaigern —, wobei die beigemengten Gesteine zurückbleiben, gewonnen. Auch durch Zusammenschmelzen von fein gepulvertem Antimon mit Schwefel im Verhältniss von 7 : 3 lässt sich das schwarze Schwefelantimon bereiten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon bildet entweder bleigraue, strahlig-krystallinische Massen, oder lange, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems von deutlichem Metallglanze. Das ausgeschmolzene, unter dem Namen *Antimonium crudum* im Handel befindliche Schwefelantimon hat meist die Gestalt abgestumpfter Kegel, von den Gefässen herrührend, in denen es im geschmolzenen Zustande erstarrte. Diese Massen haben von Aussen eine fast schwarze Farbe, auf dem Bruche zeigen sie sich strahlig-krystallinisch, graphitfarben und metallglänzend. Das schwarze Schwefelantimon ist luftbeständig, sehr spröde, und lässt sich daher leicht in ein grauschwarzes, stark abfärbendes, schweres Pulver verwandeln. Es ist leicht schmelzbar und bei Luftabschluss flüchtig. Das specifische Gewicht beträgt 4,62. Giesst man das geschmolzene schwarze Schwefelantimon in kleinen Mengen unter Umrühren in kaltes Wasser, so erstarrt es in Folge dieser plötzlichen Abkühlung zu einer rothen, amorphen Masse, welche ein rothbraunes Pulver liefert und nur noch ein specifisches Gewicht von 4,2

besitzt. Diese amorphe, rothbraune Modification, welche leicht auch auf nassem Wege zu bereiten ist (siehe unten), leitet die Elektricität nicht, während das krystallinische, schwarze Schwefelantimon ein Leiter derselben ist. Bei längerer Aufbewahrung im Lichte, sowie durch Erhitzen auf 200° wird das amorphe Schwefelantimon wieder in das krystallinische verwandelt. An der Luft erhitzt, wird das Schwefelantimon zu Schwefligsäureanhydrid und antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4, oxydirt. Wasserstoffgas reducirt dasselbe in der Hitze, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, zu metallischem Antimon. In Wasser ist das Schwefelantimon unlöslich, löslich dagegen in Salzsäure, indem sich Schwefelwasserstoff und Antimonchlorür bildet. Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration in Antimonoxyd oder Metantimonsäure; der Schwefel wird hierbei theilweise abgeschieden, theilweise zu Schwefelsäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure führt das Schwefelantimon beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in schwefelsaures Antimonoxyd über. In den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalimetalle ist es unter Bildung von Sulfosalzen leicht löslich; letztere bezeichnet man als Sulfantimonite oder sulfantimonige Salze (s. dort). Durch Säuren werden diese Sulfantimonite in rothes, amorphes Schwefelantimon und Schwefelwasserstoff zerlegt. Polysulfidlösungen lösen das Antimontrisulfid auf unter Bildung von Sulfantimoniaten. In Ammoniak- und in Ammoniumcarbonatlösung ist es so gut wie unlöslich (Unterschied von Arsentrisulfid).

Ueber das Verhalten des Schwefelantimons gegen ätzende und kohlensaure Alkalien siehe unter Kermes.

Prüfung. Das käufliche rohe Schwefelantimon soll soviel als möglich frei sein von Arsen, Blei und Kupfer. Um dies zu ermitteln, koche man dasselbe im fein gepulverten Zustande mit 10 Thln. reiner Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung; es muss hierdurch eine fast vollständige Lösung (bis auf etwa 0,5 Proc.) bewirkt werden und dürfen sich beim Erkalten derselben keine Krystalle von Chlorblei ausscheiden. Die weitere Prüfung der so erzielten Lösung auf Blei und Kupfer ist in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise auszuführen. Ueber die Prüfung auf Arsen s. unten.

Stibium sulfuratum nigrum laevigatum.

Geschlämmtes Schwefelantimon.

Zur Darstellung dieses Präparates wird möglichst grobstrahliges, besonders gut krystallinisch ausgebildetes rohes Schwefelantimon, welches möglichst wenig Blei, Kupfer und Eisen enthält, zunächst sehr fein gepulvert, alsdann geschlämmt, und schliesslich das so erhaltene, sehr fein zertheilte Pulver zur Entfernung des Schwefelarsens mit verdünntem Ammoniak einige Tage unter öfterem Umrühren digerirt. Nach dem Sammeln auf einem Colatorium oder Filter werde das Präparat mit Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet.

Dasselbe sei möglichst frei von Arsen und enthalte nur Spuren von Blei und Kupfer. Zur Ausmittelung dieser Verunreinigungen ist ein Theil des Prä-

parates in 10 Thln. reiner Salzsäure zu lösen und die hierdurch erzielte, vollkommen klare Lösung in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise zunächst auf Blei und Kupfer zu prüfen.

Um das *Stibium sulfuratum nigrum laevigatum* auf Arsen zu prüfen, erwärme man 1 Thl. desselben mit 10 Thln. reiner Salzsäure und wenig Kaliumchlorat längere Zeit bis nahe zum Kochen. Die hierdurch erhaltene, durch Asbest filtrirte klare Flüssigkeit werde sodann mit einem doppelten Volum Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 188) gemischt und im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt. Es zeige sich keine Braunfärbung oder Abscheidung von braunen Flocken von metallischem Arsen.

Nach E. Biltz. 1,5 g fein zerriebenes *Stibium sulfuratum nigrum* (auch Kermes und Goldschwefel) werden mit 6 g trockenen, chlorfreien Natriumnitrats gemischt und das Gemisch portionsweise in einen schwach glühenden Porcellantiegel (nach jedesmal vollendeter Verpuffung) eingetragen, wobei man durch fortgesetzte Erhitzung und wenn nöthig durch Umrühren Sorge trägt, dass die Oxydation vollständig stattfindet. Das Antimon wird hierbei in metantimonsaures Natrium, das Arsen in arsensaures Natrium verwandelt. Die noch heiss aus dem Tiegel herausgestochene Schmelze werde alsdann zerrieben, mit 15 g Wasser ausgekocht und die Lösung filtrirt. Die vollkommen klare Flüssigkeit werde mit Salpetersäure angesäuert, bis zur Zersetzung des gebildeten Natriumnitrits gekocht — d. h. bis auf einen weiteren Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entweichen —, und mit 10 Tropfen Silberlösung (1 : 20) versetzt. Auf die klare, anderenfalls zuvor filtrirte Mischung lässt man schliesslich in einem nicht zu engen Reagensglase einige Tropfen Ammoniak vorsichtig oben auffliessen. Bei Anwesenheit von Arsen erfolgt an der Berührungsfläche eine Ausscheidung von arsensaurem Silber: Ag^3AsO^4, und zwar ist dieselbe bei sehr geringen Mengen von Arsen nur weisslich, bei mehr als $\frac{1}{10}$ Proc. Arsengehalt gelblich, fleischfarben, röthlich bis roth gefärbt. — Eine weissliche Trübung, in Folge eines stets vorhandenen, sehr geringen Arsengehaltes dürfte wohl zu gestatten sein.

II. Rothes Schwefelantimon.

Syn.: *Stibium sulfuratum rubeum.*

Wie bereits oben erwähnt, lässt sich das amorphe, rothe Schwefelantimon, welches zeitweilig als oxydfreier Mineralkermes, *Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico* arzneilich angewendet wird, durch plötzliches Abkühlen des geschmolzenen, schwarzen, krystallinischen Schwefelantimons erhalten. Leichter lässt sich dasselbe auf nassem Wege in nachstehender Weise darstellen.

Darstellung. 1) In eine im Verhältnisse von 1 : 3 bereitete Lösung von Weinsäure in Wasser werde unter Umrühren so viel Antimonchlorür eingetragen, als sich klar darin auflöst, hierauf die Flüssigkeit noch mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der nach der vollständigen Ausfällung erzielte orangerothe Niederschlag werde nach dem Absetzen abfiltrirt, bis zur neutralen Reaction mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, behutsam ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Auch durch Sättigung einer wässerigen Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoff und schliessliches Zufügen von etwas Salzsäure, lässt sich

das rothe Schwefelantimon leicht erhalten. Bei genügender Verdünnung (1:200) der Brechweinsteinlösung bleibt das gebildete Schwefelantimon zunächst in Lösung (colloidales Schwefelantimon); erst auf Zusatz von Salzsäure oder von Salzlösungen erfolgt die Abscheidung desselben.

2) Durch Digeriren des oxydhaltigen Mineralkermes (siehe unten) mit concentrirter Weinsäurelösung und Auswaschen des hierdurch gelösten Antimonoxydes.

3) Durch Zersetzung von metasulfantimonigsaurem Kalium durch Salzsäure. Um auf diese Weise rothes Schwefelantimon zu bereiten, trage man 1 Thl. fein gepulverten Schwefelantimons (*Stibium sulfuratum laevigatum*) in eine Lösung von 1 Thle. Kaliumhydroxyd in 12 Thln. Wasser ein, koche die Masse in einem Kolben einige Zeit, verdünne sie dann noch mit 50 Thln. heissen Wassers, filtrire und zerlege das Filtrat durch Zusatz von Salzsäure. Das ausgeschiedene, sehr voluminöse rothe Schwefelantimon werde hierauf zunächst durch wiederholte Decantation möglichst ausgewaschen, alsdann auf einem Filter durch Aussüssen mit luftfreiem Wasser vollständig von Chlorkalium befreit, schliesslich behutsam ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Trägt man fein gepulvertes Schwefelantimon in erwärmte, verdünnte Kalilauge ein, so lange als noch eine vollständige Lösung erfolgt, so enthält die alkalische Flüssigkeit metantimonigsaures Kalium: $KSbO^2$, und metasulfantimonigsaures Kalium: $KSbS^2$.

$$2Sb^2S^3 + 4KHO = KSbO^2 + 3KSbS^2 + 2H^2O.$$

Fügt man zu der klaren Flüssigkeit alsdann Salzsäure bis zur sauren Reaction, so wird ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff alles Antimon als rothes Schwefelantimon abgeschieden:

$$KSbO^2 + 3KSbS^2 + 4HCl = 2Sb^2S^3 + 2H^2O + 4KCl.$$

Ist das angewendete Kaliumhydroxyd nicht im grossen Ueberschusse vorhanden, so vollzieht sich neben obigem Processe noch ein zweiter, indem ein rother, unlöslicher aus Antimonoxyd: Sb^2O^3, Schwefelantimon: Sb^2S^3, und wechselnden Mengen von metantimonigsaurem Kalium: $KSbO^2$, bestehender Körper, der sogenannte *Crocus antimonii*, Antimonsafran, gebildet wird, während metasulfantimonigsaures Kalium: $KSbS^2$ in Lösung geht:

$$6Sb^2S^3 + 6KHO = (Sb^2O^3 + 2Sb^2S^3) + 6KSbS^2 + 3H^2O.$$

Fügt man daher zu der von dem Antimonsafran abfiltrirten Füssigkeit Salzsäure im Ueberschusse, so findet die Abscheidung des rothen Schwefelantimons unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt:

$$6KSbS^2 + 6HCl = 3Sb^2S^3 + 6KCl + 3H^2S.$$

Eigenschaften. Das rothe Schwefelantimon bildet im getrockneten Zustande ein amorphes, hell-rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver; im frisch gefällten Zustande besitzt es eine schön orangerothe Farbe. Bei 100° hält es noch 0,6 bis 1 Proc. Wasser hartnäckig zurück, die es erst bei 200°, wo es in schwarzes, krystallinisches Schwefelantimon übergeht, vollständig verliert. Im Sonnenlichte erleidet es allmälig eine Schwärzung. In seinem chemischen Verhalten gleicht das rothe Schwefelantimon dem schwarzen, nur wirken chemische Agentien in Folge seiner feinen Vertheilung leichter darauf ein, als auf das krystallinische Sulfid.

Prüfung. Die Reinheit des rothen Schwefelantimons ist in der gleichen Weise wie die des schwarzen Schwefelantimons (s. S. 378) zu constatiren. Die

Abwesenheit von Antimonoxyd, oxydhaltigem Kermes, ergiebt sich durch die gleichmässige Beschaffenheit unter dem Mikroskope.

Spiessglanzleber, *Hepar Antimonii.*

Mit diesem Namen bezeichnete man früher die braungelbe Schmelze, welche sich unter Entwickelung von Kohlensäure beim Zusammenschmelzen von Dreifach-Schwefelantimon mit Kaliumcarbonat bildet. Dieselbe enthält je nach den dabei angewendeten Mengenverhältnissen wechselnde Mengen von metasulfantimonigsaurem Kalium: $KSbS^2$, und Antimonoxydverbindungen, deren Bildung im Vor- und Nachstehenden eine Erklärung findet. Als die geeignetsten Mengenverhältnisse zu einer nahezu in Wasser löslichen Schmelze sind 2 Thle. Kaliumcarbonat auf 1 Thl. Schwefelantimom (*laevigatum*) zu wählen.

Sogenannte Spiessglanzleber entsteht auch beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit den Sulfiden oder Hydroxyden der Alkalimetalle, sowie beim allmäligen Verpuffen eines Gemenges gleicher Theile Schwefelantimon und Kaliumnitrat.

Oxydhaltiger Mineralkermes.

Syn.: *Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum Ph. germ. Ed. I., Stibium sulfuratum rubeum cum oxydo stibico, Pulvis Carthusianorum,* Mineralkermes, Carthäuserpulver.

Dieses, aus einem Gemisch von rothem Schwefelantimon und Antimonoxyd, bezüglich dessen Natriumverbindungen [1]), in wechselnden Mengenverhältnissen bestehende Präparat wurde schon von Glauber 1658 bereitet. Lemery beschrieb 1702 die Darstellung desselben eingehender, bis schliesslich im Jahre 1720 das Geheimniss der Bereitung von dem Arzte La Ligerie und dem Carthäusermönche Simon an die französische Regierung für eine ansehnliche Summe verkauft wurde, die alsdann die Darstellungsweise allgemein bekannt machte.

Darstellung: 1 Thl. fein gepulverten Schwefelantimons werde mit der Lösung von 25 Thln. rohen, krystallisirten Natriumcarbonats in 250 Thln. Wasser in einem Kolben oder eisernen Kessel, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, zwei Stunden lang (*Pharm. germ. Ed. I.*) gekocht und die Flüssigkeit kochend heiss in ein Gefäss mit wenig heissem Wasser filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, welcher bis zur vollständigen Abkühlung von Zeit zu Zeit, behufs gleichmässiger feiner Vertheilung des sich mitausscheidenden Antimonoxyds, umzurühren ist. Hierauf ist der Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, bis zur vollständig neutralen Reaction auszuwaschen, zwischen Fliesspapier zu pressen und an einem dunklen, mässig warmen Orte (25⁰) zu trocknen.

Die Bildung des Kermes erklärt sich in folgender Weise: Durch einen Theil des Natriumcarbonats wird das Schwefelantimon unter Bildung von Schwefelnatrium und Entweichen von Kohlensäureanhydrid theilweise in Antimonoxyd verwandelt:

---

[1]) Es ist zweifelhaft, ob der Kermes das Antimonoxyd überhaupt als solches enthält, oder als metantimonigsaures Natrium: $NaSbO^2$, bezüglich als pyroantimonsaures Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$ (vergl. unten).

Sb^2S^3	+	$3Na^2CO^3$	=	Sb^2O^3	+	$3Na^2S$	+	$3CO^2$
Dreifach-Schwefelantimon		Natrium-carbonat		Antimon-oxyd		Schwefel-natrium		Kohlensäure-anhydrid

Das gebildete Antimonoxyd ist in dem vorhandenen überschüssigen Natriumcarbonat in der Siedehitze löslich, während das gleichzeitig gebildete Schwefelnatrium sich mit unverändertem Schwefelantimon zu metasulfantimonigsaurem Natrium (Natriummetasulfantimonit) $NaSbS^2$, vereinigt:

$$Sb^2S^3 + Na^2S = 2\,NaSbS^2,$$

welches in der Siedehitze Schwefelantimon zu lösen vermag. Da jedoch sowohl das Antimonoxyd, als auch das Schwefelantimon in diesen Lösungsmitteln in der Wärme ungleich mehr löslich sind als in der Kälte, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein Gemenge aus beiden ab, welches den sogenannten Kermes bildet. Die Abscheidung des Antimonoxyds vollzieht sich viel langsamer als die des rothen Schwefelantimons; sie dauert auch in der vollkommen erkalteten Flüssigkeit noch fort. Es wird somit der entstandene Kermes um so reicher an Antimonoxyd sein, je länger der Niederschlag mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt. Vielleicht ist die reichliche Abscheidung von amorphem rothem Schwefelantimon auch theilweise auf eine Zersetzung des in der Wärme gebildeten metasulfantimonigsauren Natriums: $NaSbS^2$, zurückzuführen:

$$3\,NaSbS^2 = Na^3SbS^3 + Sb^2S^3.$$

An Stelle des Natriumcarbonats kann auch eine entsprechende Menge von Kaliumcarbonat zur Verwendung kommen; auch ist bei feiner Vertheilung des angewendeten Schwefelantimons schon eine viel kürzere Zeit des Kochens zur Bildung des Kermes ausreichend. Wird die Natriumcarbonatlösung nur einmal in obiger Weise zum Kochen mit Schwefelantimon verwendet, so resultirt ein Kermes, welcher verhältnissmässig wenig Antimonoxyd enthält. Der Gehalt an letzterem ist um so grösser, je öfter man die Lauge wieder zum Auskochen des gebliebenen Rückstandes verwendet. Diese Erscheinung findet in dem Umstande eine Erklärung, dass sich die Löslichkeit des Antimonoxyds in der erkalteten Lauge in dem Maasse vermindert, als der Gehalt derselben an unverändertem Natriumcarbonat geringer wird. Besonders in letzterem Falle pflegt der Kermes beträchtliche Mengen von Krystallen von pyroantimonsaurem Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6\,H^2O$, und von metantimonigsaurem Natrium: $NaSbO^2$, beigemengt zu enthalten. Letztere Verbindungen, deren Entstehung vielleicht auf nachstehende Gleichungen:

$$Sb^2O^3 + Na^2CO^3 = 2\,NaSbO^2 + CO^2$$
$$2\,NaSbO^2 + H^2O + 2\,O = Na^2H^2Sb^2O^7$$

zurückzuführen ist, bleiben bei der üblichen Bereitungsweise des Kermes (siehe oben) in Folge des grossen Gehaltes der Lauge an unverändertem Natriumcarbonat und gebildetem Natriummetasulfantimonit grösstentheils in Lösung.

Wird die erkaltete, vom ausgeschiedenen Kermes abfiltrirte Lauge mit Salzsäure versetzt, so wird unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von rothem Dreifach-Schwefelantimon das noch in Lösung befindliche Natriummetasulfantimonit zerlegt. Letzterer Niederschlag enthält gewöhnlich auch Fünffach-Schwefelantimon, vermuthlich in Folge der theilweisen Umwandlung des Natriummetasulfantimonits in Natriumsulfantimoniat, welche sich beim Stehen der alkalischen Lauge allmälig zu vollziehen scheint.

Eigenschaften. Der Kermes ist nach dem Trocknen und Zerreiben ein feines rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, in welchem sich mit dem Mikroskope leicht glänzende, nadelförmige Krystalle von Antimon-

oxyd (?) neben amorphem, orangerothem Schwefelantimon erkennen lassen. In Wasser und Alkohol ist das Präparat unlöslich; von Weinsäure wird nur das beigemengte Antimonoxyd, bezüglich dessen Natriumverbindungen gelöst; Salzsäure löst das Präparat, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, vollständig als Antimontrichlorid: $SbCl^3$. Am Licht färbt sich der Kermes dunkler, selbst schwarz, er ist daher vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich ausser durch vorstehende Kennzeichen noch durch folgende Reactionen:

Fremde Metalle. Die salzsaure Lösung des Präparates werde in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise geprüft.

Kohlensaures Alkali. Das Filtrat des mit Wasser angeschüttelten Kermes zeige neutrale Reaction und hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand.

Fremde Schwefelverbindungen. Der bei voriger Probe gebliebene Rückstand entwickele bei der Digestion mit Weinsäurelösung keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

1 Thl. des zu prüfenden Präparates löse sich bis auf einen sehr kleinen Rückstand bei 90 bis 100° in 75 Thln. Sodalösung (1:2) zu einer farblosen Flüssigkeit auf.

Antimonoxysulfid: Sb^2OS^2 oder $Sb^2O^3 + 2\,Sb^2S^3$, findet sich als Rothspiessglanzerz oder Antimonblende in nadelförmigen Krystallen oder dünnen sechsseitigen Prismen von kirschrother Farbe. In mehr oder minder reinem Zustande ist das Antimonoxysulfid auch in dem Spiessglanzglase (s. S. 372), in dem Antimonsafran (s. S. 379) und in dem Antimonzinnober enthalten. Zur Darstellung letzteren Präparates trägt man 1 Thl. *Liquor stibii chlorati* von 1,35 specif. Gewicht in eine Lösung von $1^1/_2$ Thln. Natriumthiosulfat in 3 Thln. Wasser ein und erwärmt die Mischung langsam so lange, bis sich nichts mehr abscheidet:

$$6\,SbCl^3 + 6\,Na^2S^2O^3 + 9\,H^2O = [Sb^2O^3 + 2\,Sb^2S^3] + 6\,Na^2SO^4 + 18\,HCl.$$

Der ausgeschiedene Niederschlag ist durch Abtropfenlassen möglichst von der anhaftenden Flüssigkeit zu befreien, dann mit essigsäurehaltigem und schliesslich mit reinem Wasser auszuwaschen. Das Präparat kann auch in der Weise dargestellt werden, dass man eine Lösung von 4 Thln. Brechweinstein und 3 Thln. Weinsäure in 16 bis 20 Thln. Wasser von 60 bis 70° C. mit einer gesättigten Lösung von Natriumthiosulfat mischt, die Temperatur alsdann auf 80 bis 90° C. steigert und endlich den ausgeschiedenen Niederschlag durch Decantiren und Auswaschen reinigt. Der Antimonzinnober bildet ein schön carmoisinrothes, ziemlich beständiges Pulver, welches in der Oelmalerei Verwendung findet.

Sulfantimonite oder Thioantimonite nennt man, wie bereits erwähnt, die wenig beständigen salzartigen Verbindungen der im freien Zustande nicht bekannten Sulfosäuren $HSbS^2$: metasulfantimonige Säure, und H^3SbS^3: sulfantimonige Säure. Die Metasulfantimonite werden gebildet beim Zusammenschmelzen von Antimontrisulfid mit Alkalisulfiden, sowie neben Metantimoniten beim Schmelzen und beim Kochen von Antimontrisulfid mit Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat:

$$Sb^2S^3 + K^2S = 2\,KSbS^2$$
$$2\,Sb^2S^3 + 4\,KOH = 3\,KSbS^2 + KSbO^2 + 2\,H^2O$$
$$2\,Sb^2S^3 + 2\,K^2CO^3 = 3\,KSbS^2 + KSbO^2 + 2\,CO^2.$$

Die Metasulfantimonite der Alkalimetalle, welche den wesentlichen Bestandtheil der Spiessglanzlebern bilden, sind braungelbe oder braunschwarze Massen, die sich in Wasser lösen, wenn zu ihrer Bereitung die nach obigen Gleichungen erforderlichen Mengenverhältnisse zur Anwendung kamen. Mit steigendem Antimongehalte vermindert sich die Löslichkeit. Die Sulfantimonite entstehen durch Lösen von Antimontrisulfid in wässerigen Hydrosulfidlösungen:

$$Sb^2S^3 + 6\,KSH = 2\,K^3SbS^3 + 3\,H^2S.$$

Aus den Lösungen der Metasulfantimonite und der Sulfantimonite fällen Säuren rothes amorphes Schwefelantimon:

$$2\,KSbS^2 + 2\,HCl = Sb^2S^3 + 2\,KCl + H^2S$$
$$2\,K^3SbS^3 + 6\,HCl = Sb^2S^3 + 6\,KCl + 3\,H^2S.$$

An der Luft absorbiren sie Sauerstoff und gehen in Sulfantimoniate über. Von den Metasulfantimoniten der Schwermetalle kommen verschiedene als Minerale in der Natur vor, z. B.: Eisenantimonglanz: $Fe(SbS^2)^2$, Kupferantimonglanz: $Cu^2(SbS^2)^2$, Silberantimonglanz: $AgSbS^2$, Bleiantimonglanz: $Pb(SbS^2)^2$, Rothgültigerz: Ag^3SbS^3 etc.

Fünffach-Schwefelantimon, Antimonsulfid, Antimonpentasulfid: Sb^2S^5.

Moleculargewicht: 400.

(Sb: 60,00, S: 40,00.)

Syn.: *Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum antimonii,* Goldschwefel.

Geschichtliches. Der Goldschwefel scheint in mehr oder minder reinem Zustande schon von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu sein. In den Arzneischatz ist er durch Quercetanus (1603) und besonders durch Glauber (1654) eingeführt worden.

Das Fünffach-Schwefelantimon kann nicht durch directe Vereinigung von Antimon und Schwefel erhalten werden; es wird gewonnen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Antimonpentachlorid in weinsäurehaltigem Wasser, sowie durch Zerlegung eines sulfantimonsauren Alkalis (Alkalisulfantimoniats) mit einer Säure. Da für praktische Zwecke nur das letztere Verfahren Verwendung findet, so zerfällt naturgemäss die Darstellung des Goldschwefels in zwei Theile, nämlich die Bereitung jenes Sulfantimoniats, gewöhnlich des Natriumsulfantimoniats oder des Schlippe'schen Salzes, und die Zerlegung desselben mit einer Säure.

Das Natriumsulfantimoniat, $Na^3SbS^4 + 9\,H^2O$, nach seinem Entdecker Schlippe'sches Salz genannt, kann sowohl auf trockenem, wie auch auf nassem Wege erhalten werden. Letzterer ist der gewöhnlich angewendete.

a) Trockener Weg (nach Schlippe). Man erhitzt in einem bedeckten hessischen Tiegel ein inniges Gemisch von 8 Thln. wasserfreien Natriumsulfats und 3 Thln. Kohle bis zum ruhigen Schmelzen, trägt alsdann unter Umrühren 6 Thle.

fein gepulverten Schwefelantimons (*Stib. sulf. laevig.*), welche mit 1,5 Thln. Schwefel gemengt sind, ein, und setzt das Erhitzen bis zum abermaligen ruhigen Schmelzen und vollkommenen Verschwinden der grauen Farbe des Schwefelantimons fort. Die so resultirende gleichmässige Masse giesst man auf ein Eisenblech oder eine Steinplatte aus, zerkleinert dieselbe nach dem Erstarren und kocht sie in einem eisernen Kessel mit etwa der zehnfachen Menge Wasser aus. Nachdem die Lösung etwas abgesetzt hat, wird dieselbe filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln, nach dem Abfliessen der Mutterlauge mit etwas verdünnter Natronlauge abzuspülen und zwischen Fliesspapier zu trocknen. Die Mutterlauge kann nach Zusatz von etwas Natronlauge durch weiteres Eindampfen von Neuem zur Krystallisation gebracht werden.

Bei diesem Schmelzprocess wird durch die Kohle zunächst das Natriumsulfat in Schwefelnatrium verwandelt:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na^2SO^4} + \underset{\text{Kohle}}{12\,C} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{3\,Na^2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{12\,CO}$$

Das gebildete Schwefelnatrium vereinigt sich alsdann mit dem Schwefelantimon und dem Schwefel zu Natriumsulfantimoniat:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{3\,Na^2S} + \underset{\text{Antimonsulfür}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S} = \underset{\text{Natriumsulfantimoniat}}{2\,Na^3SbS^4}$$

Die Gewinnung des Natriumsulfantimoniats kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man nur das innige Gemenge aus Natriumsulfat, Kohle und Schwefelantimon in einem bedeckten Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und alsdann die erkaltete und zerkleinerte Schmelze mit Wasser und Schwefel, bis zum Verschwinden des letzteren, unter Ersatz des verdampfenden Wassers kocht. In letzterem Falle verläuft der Process im Sinne nachstehender Gleichungen:

a) $$\underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na^2SO^4} + \underset{\text{Antimonsulfür}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Kohle}}{12\,C} = \underset{\text{Natriummetasulfantimonit}}{2\,NaSbS^2} + \underset{\text{Schwefelnatrium}}{2\,Na^2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{12\,CO}$$

b) $$\underset{\text{Natriummetasulfantimonit}}{2\,NaSbS^2} + \underset{\text{Schwefelnatrium}}{2\,Na^2S} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S} = \underset{\text{Natriumsulfantimoniat}}{2\,Na^3SbS^4}$$

Die theoretische Ausbeute an ($Na^3SbS^4 + 9\,H^2O$) beträgt aus 6 Thln. Schwefelantimon 17,0 Thle., sie wird in praxi jedoch 14 Thle. kaum übersteigen:

$$\underset{(336)}{Sb^2S^3} : \underset{(958)}{2\,(Na^3SbS^4 + 9\,H^2O)} = 6 : x; \quad x = 17{,}0$$

b) Nasser Weg (nach Mitscherlich). In einem eisernen Kessel lässt man 26 Thle. Aetzkalk durch Befeuchten mit Wasser zerfallen, rührt das Pulver mit 80 Thln. Wasser zu einem gleichmässigen Breie an und fügt hierzu 70 Thle. rohen Natriumcarbonats und 250 Thle. Wasser. Nachdem dieses Gemisch einige Minuten lang gekocht hat, trägt man in dasselbe ein inniges Gemenge von 36 Thln. fein gepulverten Schwefelantimons (*Stib. sulf. laevig.*) und 7 Thln. Schwefel ein, und kocht unter zeitweiligem Ersatz des verdunsteten Wassers so lange, bis die graue Farbe des Schwefelantimons vollständig verschwunden ist. Hierauf wird die Flüssigkeit colirt und der Rückstand nochmals mit 100 bis 150 Thln. Wasser ausgekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten

werden nach dem Absetzen filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die auf diese Weise sich ergebenden Krystalle von Schlippe'schem Salz sind nach dem Abfliessen der Mutterlauge mit wenig verdünnter Natronlauge abzuspülen und alsdann zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch vorsichtiges Eindampfen weitere Krystallisationen von Natriumsulfantimoniat erzielt werden.

Durch das Kochen von Aetzkalk mit Natriumcarbonat wird zunächst Natriumhydroxyd und Calciumcarbonat gebildet:

Na^2CO^3	+	$Ca(OH)^2$	=	$2\,NaOH$	+	$CaCO^3$
Natriumcarbonat		Calcium-hydroxyd		Natrium-hydroxyd		Calcium-carbonat

Fügt man alsdann zu der auf diese Weise bereiteten Natronlauge ein inniges Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel, so wird durch die gleichzeitige Einwirkung der einzelnen Bestandtheile auf einander neben Natriumsulfantimoniat, Natriummetantimoniat, welches ungelöst zurückbleibt, gebildet:

$4\,Sb^2S^3$	+	$8\,S$	+	$18\,NaHO$	=	$5\,Na^3SbS^4$	+	$3\,NaSbO^3$	+	$9\,H^2O$
Antimon-sulfür		Schwefel		Natrium-hydroxyd		Natrium-sulfantimoniat		Natrium-metantimoniat		Wasser

Die Ausbeute an Schlippe'schem Salze würde theoretisch aus 36 Thln. Schwefelantimon 64,1 Thle. betragen:

$$\underset{(1344)}{4\,Sb^2S^3} : \underset{(2395)}{5\,(Na^3SbS^4 + 9\,H^2O)} = 36 : x; \quad x = 64{,}1.$$

Trägt man, abweichend von obiger Vorschrift, in die erzeugte Natronlauge zunächst den Schwefel und erst nach dessen Auflösung das Schwefelantimon ein, so wird Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat gebildet:

$6\,NaHO$	+	$4\,S$	=	$2\,Na^2S$	+	$Na^2S^2O^3$	+	$3\,H^2O$
Natrium-hydroxyd		Schwefel		Schwefel-natrium		Natrium-thiosulfat		Wasser

Das Schwefelnatrium löst alsdann mit Hülfe des in Lösung befindlichen Schwefels das Schwefelantimon als Natriumsulfantimoniat auf:

$3\,Na^2S$	+	$2\,S$	+	Sb^2S^3	=	$2\,Na^3SbS^4$
Schwefel-natrium		Schwefel		Antimon-sulfür		Natrium-sulfantimoniat

Das Natriumthiosulfat, welches mit dem Natriumsulfantimoniat in Lösung geht, bleibt nach dem Auskrystallisiren des letzteren in der Mutterlauge. Es ist daher das Eindampfen der Mutterlaugen, behufs weiterer Gewinnung von Schlippe'schem Salz, nicht zu weit fortzusetzen, jedenfalls sind nur die anschiessenden, schwach gelb gefärbten Tetraëder des Natriumsulfantimoniats zu sammeln.

Die theoretische Ausbeute an Schlippe'schem Salze beträgt aus 36 Thln. reinen Schwefelantimons nach dieser Bereitungsweise 102,6 Thle.; in praxi gestaltet sich jedoch dieselbe kaum wesentlich höher, als es nach obigen Angaben der Fall ist:

$$\underset{(336)}{Sb^2S^3} : \underset{(958)}{(2\,Na^3SbS^4 + 9\,H^2O)} = 36 : x; \quad x = 102{,}6$$

Um aus dem Schlippe'schen Salze den Goldschwefel abzuscheiden, löse man 1 Thl. desselben in der vierfachen Menge Wasser, verdünne die filtrirte Lösung noch mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser und giesse sie unter starkem Umrühren in ein Gemisch aus ½ Thl. reiner Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser, so dass nach geschehener Fällung die Säure etwas vorwaltet:

$2 Na^3SbS^4$	+	$3 H^2SO^4$	=	$3 Na^2SO^4$	+	Sb^2S^5	+	$3 H^2S$
Natrium-sulfantimoniat		Schwefel-säure		Natrium-sulfat		Gold-schwefel		Schwefel-wasserstoff

Man lasse hierauf den ausgeschiedenen Goldschwefel, vor Luftzutritt möglichst geschützt, absetzen und entferne die überstehende, schwach saure, mehr oder minder mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit durch Decantation möglichst bald und möglichst vollständig, um eine Abscheidung von Schwefel, welche in Folge der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft leicht eintritt, zu verhüten. Der Niederschlag werde sodann von Neuem mit gewöhnlichem Wasser angerührt und so lange durch Decantation ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch eine geringe Reaction auf Schwefelsäure liefert. Schliesslich sammele man den Goldschwefel auf einem Colatorium, lasse ihn gut abtropfen und entferne die letzten kleinen Mengen von Natriumsulfat durch Auswaschen mit destillirtem Wasser. — Das Auswaschen ist beendet, wenn im Filtrate durch Chlorbaryumlösung nach Zusatz von Salzsäure, selbst nach längerem Stehen, keine Trübung mehr hervorgerufen wird. — Der so erhaltene Goldschwefel werde alsdann vorsichtig gepresst, der Rückstand zerbröckelt, bei gelinder Wärme und bei Abschluss des Lichtes getrocknet, und schliesslich zu einem feinen Pulver zerrieben.

Um einen feurig orangeroth gefärbten Goldschwefel zu erhalten, ist es erforderlich die Salzlösung kalt in die verdünnte Säure (nicht umgekehrt!) zu giessen, da anderenfalls das anfänglich im Ueberschusse befindliche Natriumsulfantimoniat dem ausgeschiedenen Goldschwefel Schwefel entzieht und ihn in missfarbiges Antimontrisulfid verwandelt.

10 Thle. Schlippe'sches Salz liefern theoretisch 4,17 Thle. Goldschwefel, in praxi etwas weniger:

$$\underset{(958)}{2(Na^3SbS^4 + 9H^2O)} : \underset{(400)}{Sb^2S^5} = 10 : x; \quad x = 4{,}17$$

Eigenschaften. Der nach vorstehenden Angaben bereitete Goldschwefel ist ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver von dunkel orangerother Farbe, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Derselbe ist zu betrachten als eine lockere Verbindung eines Molecüls Sb^2S^3 mit zwei Atomen Schwefel, welche schon durch kochenden Schwefelkohlenstoff, warmes Terpentinöl und ähnliche Lösungsmittel, welche ihm einen Theil des Schwefels entziehen, gelöst wird. In der Kälte wird das Fünffach-Schwefelantimon durch Schwefelkohlenstoff nicht verändert, sondern nur der mechanisch beigemengte Schwefel demselben entzogen. Kocht man dagegen den Goldschwefel wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus, so verbleibt schliesslich ein orangeroth gefärbtes Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel Sb^2S^4 entspricht. Bei Luftabschluss erhitzt, zerlegt sich der Goldschwefel in schwarzes Schwefelantimon und Schwefel:

$$Sb^2S^5 = Sb^2S^3 + S^2.$$

Durch Glühen bei Luftzutritt hinterbleibt schliesslich antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, indem der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid: SO^2, verbrennt. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet der Goldschwefel allmälig, namentlich unter Einwirkung von Licht und Luft, eine theilweise Veränderung, indem Dreifach-Schwefelantimon, Antimonoxyd, sowie kleine Mengen von Schwefligsäureanhydrid, Schwefelsäure

und Spuren von unterschwefliger Säure gebildet werden. Wird daher der Goldschwefel mangelhaft aufbewahrt — bei Zutritt von Luft und Licht —, so ertheilt er dem damit geschüttelten Wasser sauren Geschmack und saure Reaction. Dieselbe Veränderung erleidet der Goldschwefel in geringerem Maasse auch bei sehr langer Aufbewahrung in wohl verschlossenen Gefässen. Salzsäure löst das Präparat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zu Antimontrichlorid:

$$Sb^2S^5 + 6\,HCl = 2\,SbCl^3 + 3\,H^2S + S^2.$$

In Kalilauge, bei Luftabschluss auch in Salmiakgeist, löst sich der Goldschwefel, unter Bildung von Sulfantimoniaten und Metantimoniaten, auf:

$$\underset{\text{Antimonpentasulfid}}{4\,Sb^2S^5} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{18\,KOH} = \underset{\text{Kaliumsulfantimoniat}}{5\,K^3SbS^4} + \underset{\text{Kaliummetantimoniat}}{3\,KSbO^3} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H^2O}$$

Von Alkalisulfid- und Hydrosulfidlösungen wird der Goldschwefel zu Sulfantimoniaten gelöst:

$$\underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb^2S^5} + \underset{\text{Ammoniumsulfid}}{3\,(NH^4)^2S} = \underset{\text{Ammoniumsulfantimoniat}}{2\,(NH^4)^3SbS^4}$$

Auch in erwärmter Alkalicarbonat-, nicht dagegen in Ammoniumcarbonat- und Natriumbicarbonatlösung ist der Goldschwefel löslich.

Prüfung. Der Goldschwefel sei von schön orangerother Farbe; er besitze keinen Geruch und kaum einen Geschmack. Schüttelt man 1 bis 2 g des Präparates mit der 10- bis 20fachen Menge destillirten Wassers an, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht verändern; beim Verdunsten eines Theiles desselben keinen Rückstand hinterlassen; mit Silbernitrat (nach dem Ansäuern mit Salpetersäure), sowie mit Chlorbaryum (nach Zusatz von etwas Salzsäure), keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung erleiden (ungenügendes Auswaschen).

Antimonoxyd. Der nach der Extraction mit Wasser gebliebene Rückstand werde mit der zehnfachen Menge einer im Verhältniss von 1 : 10 bereiteten Auflösung von Weinsäure geschüttelt. Das Filtrat gebe nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und eines gleichen Volums Schwefelwasserstoffwasser nur eine schwache, orangefarbene Trübung. Eine Fällung von gleicher Farbe würde auf mehr als Spuren von Antimonoxyd hindeuten:

$$\underset{\text{Antimonoxyd}}{Sb^2O^3} + \underset{\text{Weinsäure}}{2\,C^4H^6O^6} = \underset{\text{Weinsaures Antimonoxyd}}{2\,C^4{}^{H^5}_{(SbO)}O^6} + H^2O$$

Fremde Beimengungen (Ziegelmehl, Eisenoxyd etc.). Der Rückstand von voriger Prüfung werde mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser annähernd zum Kochen erhitzt und alsdann tropfenweise mit Kalilauge versetzt. Es löse sich Alles zu einer grünlich gelben Flüssigkeit (vergl. oben). Beim Erkalten, häufig auch schon in der heissen Flüssigkeit, scheidet sich das metantimonsaure Kalium krystallinisch ab.

Antimonoxyd, Dreifach-Schwefelantimon, Schwefel. 1 Thl. des sehr fein zerriebenen Goldschwefels löse sich beim Digeriren mit 200 Thln. Salmiakgeist vollständig oder bis auf eine sehr kleine Menge eines weissen, in Weinsäure löslichen Rückstandes von Antimonoxyd auf.

Mit Schwefelammonium digerirt, löse sich der Goldschwefel vollkommen klar auf, ohne allmälig einen schwarzen Bodensatz (Schwefeleisen) zu bilden.

Schüttelt man den Goldschwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff, so werde demselben nur eine sehr kleine, bei dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Menge ungebundenen Schwefels entzogen.

Arsen. Die durch Digestion mit Schwefelammonium erhaltene Lösung des Goldschwefels (s. oben) werde mit Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit erwärmt, bis sie kaum noch nach Schwefelwasserstoff riecht, das ausgeschiedene Antimonpentasulfid hierauf abfiltrirt, ausgewaschen, noch feucht mit der zehnfachen Menge Ammoniumcarbonatlösung (1 : 20) geschüttelt und die Mischung dann sofort filtrirt. Das so erhaltene Filtrat werde durch Ansäuern mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, durch ausgeschiedenes Schwefelarsen nicht gelb gefärbt. Das Ammoniumcarbonat löst unter obigen Bedingungen nur das Schwefelarsen, nicht dagegen das Schwefelantimon.

Sicherer und empfindlicher als obige, von der *Pharm. germ., Ed. II,* acceptirte Probe ist das Prüfungsverfahren, welches unter *Stibium sulfuratum laevigatum* (S. 378) erörtert ist.

Sulfantimoniate.

Als Sulfantimoniate oder Thioantimoniate bezeichnet man die Salze der im freien Zustande nicht bekannten Sulfantimonsäure: H^3SbS^4. Dieselben entstehen durch Auflösen von Antimonpentasulfid oder von einem Gemische aus Antimontrisulfid und Schwefel in Metallsulfid- oder Hydrosulfidlösungen, sowie neben Metantimoniaten beim Lösen von Antimonpentasulfid in Alkali- und Erdalkalihydroxydlösungen:

$$Sb^2S^5 + 3\,Na^2S = 2\,Na^3SbS^4$$
$$Sb^2S^3 + 2\,S + 3\,Na^2S = 2\,Na^3SbS^4$$
$$4\,Sb^2S^5 + 18\,KOH = 5\,K^3SbS^4 + 3\,KSbO^3 + 9\,H^2O.$$

Die Sulfantimoniate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind krystallisirbar und in Wasser löslich, die der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Die unlöslichen Sulfantimoniate, welche durch doppelte Zersetzung dargestellt werden, sind gelb, roth, braun, schwarz gefärbt. Durch Säuren werden die Sulfantimoniate unter Abscheidung von Antimonpentasulfid zersetzt. Bei Luftabschluss erleiden sie beim Schmelzen keine Zersetzung.

Natriumsulfantimoniat: $Na^3SbS^4 + 9\,H^2O$, Schlippe'sches Salz, bildet farblose oder schwach gelb gefärbte Tetraëder, welche sich in 3 Thln. kalten Wassers, nicht dagegen in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung besitzt alkalische Reaction. An der Luft bekleiden sich die Krystalle, in Folge einer oberflächlichen Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, mit einer rothbraunen Schicht von Schwefelantimon. Bei Abschluss der Luft erhitzt, schmilzt das Salz zunächst in seinem Krystallwasser; das wasserfreie Salz verflüssigt sich dann ohne Zersetzung bei anfangender Rothgluth. Mit Natriumthiosulfat vereinigt sich das Natriumsulfantimoniat zu einem in Nadeln oder spitzen Pyramiden krystallisirenden Doppelsalze: $Na^3SbS^4 + Na^2S^2O^3 + 20\,H^2O$. Letzteres scheidet sich bisweilen aus den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Schlippe'schen Salzes (s. Goldschwefel) ab.

Das Kaliumsulfantimoniat: $2\,K^3SbS^4 + 9\,H^2O$, bildet zerfliessliche Krystalle; das Ammoniumsulfantimoniat: $(NH^4)^3SbS^4$, und das Calciumsulfantimoniat: $Ca^3(SbS^4)^2$, sind nur in Lösung bekannt; das

Baryumsulfantimoniat: $Ba^3(SbS^4)^2 + 6H^2O$, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

Spiessglanzseife, *Sapo stibiatus seu antimonialis.* Mit diesem Namen bezeichnete man früher ein jetzt wohl kaum noch angewendetes Gemisch aus Schlippe'schem Salze: Natriumsulfantimoniat, und Seifenpulver. Dasselbe wurde bereitet entweder durch Mischen von 1 Thl. fein zerriebenen Schlippe'schen Salzes mit 3 Thln. Seifenpulver, oder durch Verreiben von 1 Thl. Goldschwefel mit 1 Thl. geschmolzenen Aetzalkalis, unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und Anwendung von gelinder Wärme, und Vermischen der gelblichen Masse mit 6 Thln. medicinischer Seife.

Schwefelspiessglanzkalk, *Calcaria sulfurato stibiata, Stibio calcium sulfuratum, Calx antimonii c. sulfure* etc. ist ein Präparat, welches je nach der Bereitung mehr oder minder vollständig aus Calciumsulfantimoniat: $Ca^3(SbS^4)^2$, besteht. Dasselbe wird bereitet durch mässiges Glühen eines Gemisches von 3 Thln. Schwefelantimon, 4 Thln. Schwefel und 16 Thln. gebrannten Marmors in einem gut bedeckten Tiegel, und Sammeln der unter der oberen weissen Schicht befindlichen gelben Masse. Auch auf nassem Wege lässt sich das Präparat erhalten, indem man 3 Thle. gebrannten Marmors mit 1 Thl. Goldschwefel mischt, sodann 12 Thle. heissen Wassers zusetzt und das Gemenge bei mässiger Wärme zur Trockne eindampft. Es resultirt auf letztere Weise, entsprechend der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Goldschwefel (vergl. oben), ein Gemisch aus Calciumsulfantimoniat: $Ca^3(SbS^4)^2$, und Calciummetantimoniat: $Ca(SbO^3)^2$.

Wismuth, Bi.

Atomgewicht 208. Dreiwerthig.

Geschichtliches. Das metallische Wismuth ist mit Sicherheit erst durch Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bekannt geworden. Die sich bei früheren Autoren findende Bezeichnung *Marcasita* ist für verschiedene Erze und Metalle gebraucht worden. Die Eigenschaften des Metalles lehrte Pott, 1739, die Reactionen desselben Bergmann kennen.

Vorkommen. Das Wismuth findet sich in der Natur nur ziemlich selten vor, und zwar meist im gediegenen Zustande im Granit und Gneiss, sowie im Uebergangsgebirge. Der Hauptfundort für Wismutherze ist in Europa das sächsische Erzgebirge, und hier speciell Schneeberg, wo dieselben auf den dortigen Kobaltgruben abgebaut werden. In neuerer Zeit sind auch beträchtliche Mengen von Wismutherzen aus Californien, Mexico und aus Südamerika in den Handel gebracht worden. Ausser im gediegenen Zustande findet sich das Wismuth noch in Verbindung mit Sauerstoff als Wismuthocker: Bi^2O^3, mit Schwefel als Wismuthglanz: Bi^2S^3, mit Tellur als Tetradymit: $2Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$. Noch spärlicher als in letzteren Mineralien kommt das Wismuth vor im Bismutit oder Wismuthspath: $3(BiO)^2CO^3 + 2BiO.OH + 3H^2O$, im Bleibismutit: $Pb^2Bi^2S^5$, im Kupferwismuthglanz: $Cu^2Bi^2S^4$ etc.

In geringer Menge findet es sich auch in vielen Blei- und Silbererzen, sowie in den aus letzteren gewonnenen Metallen.

Darstellung. Früher pflegte man das Wismuth aus seinen Erzen ohne weitere Verarbeitung nur durch einfaches Ausschmelzen bei niederer Temperatur — Aussaigern — zu gewinnen, indem man dieselben in geneigt liegenden, gusseisernen Röhren erhitzte und das im flüssigen Zustande abfliessende Wismuth sammelte. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken Oberschlema und Pfannenstiel, welche als die Hauptproducenten für Wismuth zu betrachten sind, kommen jetzt jedoch die Wismutherze zur directen und vollständigen Verhüttung. Zu diesem Behufe werden dieselben zunächst geröstet und dann in Glashäfen mit Kohle und Zuschlag geschmolzen. Die reducirte Masse scheidet sich hierbei unter der Schlacke in zwei scharf von einander getrennten Schichten ab, von denen die untere aus metallischem Wismuth, die obere aus sogenannter Kobaltspeise (Arsen, Kobalt, Nickel, Eisen) besteht. Sobald letztere erstarrt ist, lässt man das länger flüssig bleibende Wismuth abfliessen. Um das so gewonnene Rohwismuth von kleinen Mengen beigemengtem Eisen, Kobalt, Nickel, Blei etc. zu befreien, wird dasselbe noch einem Reinigungsprocesse unterworfen, indem man dasselbe auf einer schwach geneigten Eisenplatte langsam aussaigert: Raffinatwismuth.

Das Wismuth kommt im Handel meist in solcher Reinheit vor, dass es direct zur Darstellung von Wismuthpräparaten, besonders von Basisch-salpetersaurem Salze, Verwendung finden kann. Behufs eventueller Prüfung ist dasselbe in Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand in der unter *Bismuthum nitricum* angegebenen Weise zu prüfen. Sollte das Wismuth Schwefel, Selen oder grössere Mengen von Arsen enthalten, so ist es vor der weiteren Verwendung desselben zur Darstellung seiner Verbindungen davon zu befreien, da die ersteren Beimengungen, namentlich das basisch - salpetersaure Salz, als schwefelsaures und selenig- resp. selensaures Wismuth verunreinigen würden. Ein geringer Arsengehalt, bis 0,5 Proc., beeinträchtigt die directe Verwendung des käuflichen Wismuthmetalls zur Darstellung von Basisch-Wismuthnitrat nicht. Zu diesem Behufe mischt man 100 Thle. des in einem eisernen Mörser gepulverten Wismuths mit 5 bis 6 Thln. Kaliumnitrats, trägt das Gemisch in einen hessischen Tiegel ein und erhitzt dasselbe bei mässigem Kohlenfeuer in einem Windofen zum Schmelzen. Nach wiederholtem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele, lässt man den Tiegel noch etwa $^1/_2$ Stunde ruhig in der Schmelzhitze stehen, damit die Schlacke möglichst vollständig sich von dem Metall trenne, und giesst dann die Masse behutsam in ein flaches eisernes Gefäss aus. Die Schlacke wird hierauf zunächst mechanisch möglichst von dem Metall getrennt, sodann letzteres gepulvert und mit Wasser ausgekocht. Durch das Schmelzen mit Salpeter wird der Schwefel, das Selen und das Arsen in lösliche schwefelsaure, selensaure und arsensaure Salze verwandelt, nebenbei wird aber auch ein Theil des Wismuths zu Wismuthoxyd oxydirt, welches jedoch durch Auskochen mit Wasser, wobei es ungelöst bleibt, aus der Schlacke wiedergewonnen werden kann.

Nach der *Pharm. germ., Ed. II,* soll das Wismuth zur Darstellung des Basisch-Wismuthnitrats in folgender Weise gereinigt werden: 2 Thle. Wismuth und 1 Thl. Natriumnitrat werden in einer eisernen Schale bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und, sobald die Masse zu schwellen anfängt, umgerührt, bis das Metall so fein vertheilt ist, dass es kaum noch sichtbar ist. Die halb erkaltete Masse werde hierauf mit 5 Thln. Wasser und 3 Thln. Natronlauge von

15 Proc. einige Minuten gekocht, das Ungelöste sorgfältig durch Auswaschen von Alkali befreit und schliesslich getrocknet.

Das auf diese Weise resultirende Gemenge aus fein vertheiltem Wismuth und Wismuthoxyd enthält häufig noch Arsen als Wismutharsenat.

Eigenschaften. Das metallische Wismuth ist ein grauweisses, stark glänzendes, sprödes Metall von eigenthümlich röthlichem Scheine. Dasselbe krystallisirt leicht in würfelähnlichen Rhomboëdern. Es schmilzt bei 264° und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Das specif. Gewicht beträgt 9,7 bis 9,8.

Das geschmolzene Wismuth zeigt ebenso wie seine Legirungen die Eigenthümlichkeit, sich beim Erstarren auszudehnen. Das Wismuth ist ein guter Leiter der Elektricität, dagegen ein schlechter Leiter der Wärme.

An der Luft verändert sich das Wismuth bei gewöhnlicher Temperatur nicht; an der Luft stark geglüht, verbrennt es zu Wismuthoxyd: Bi^2O^3. In Salzsäure ist das Metall unlöslich; Salpetersäure verwandelt es in Wismuthnitrat: $Bi(NO^3)^3$; Königswasser in Wismuthchlorid: $BiCl^3$; heisse concentrirte Schwefelsäure in Wismuthsulfat: $Bi^2(SO^4)^3$. Die Salze des Wismuths sind farblos; ihre Lösungen werden durch Wasser, wenn nicht zuviel freie Säure vorhanden ist, als weisse basische Verbindungen gefällt. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus den Wismuthlösungen braunschwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelwismuth: Bi^2S^3, Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weisses, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches Oxydhydrat: $BiO.OH$; kohlensaure Alkalien fällen weisses, basisch-kohlensaures Salz; chromsaures Kalium scheidet gelbes, in Kalilauge unlösliches chromsaures Wismuth ab; Jodkalium fällt braunrothes Wismuthjodür: BiJ^3.

Erkennung. Die Wismuthverbindungen liefern, gemischt mit Natriumcarbonat, beim Erhitzen in der inneren Löthrohrflamme auf der Kohle ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismuthoxyd. Besonders charakteristisch ist ferner die Fällbarkeit der in verdünnten Säuren gelösten Wismuthsalze durch Wasser. Chlorammonium befördert die Abscheidung. Die entstehenden basischen Verbindungen sind unlöslich in Weinsäure und Kaliumhydroxyd und werden durch Schwefelammonium geschwärzt. (Unterschied von Antimon.) Vom Blei unterscheidet sich das Wismuth durch die Sprödigkeit des Metallkornes, ferner durch die Unlöslichkeit des Oxydhydrats und des chromsauren Salzes in Kaliumhydroxyd, sowie durch die Fällbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure als Bleisulfat: $PbSO^4$.

Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht als Wismuthoxyd: Bi^2O^3, oder als Basisch-Chlorwismuth: $BiOCl$.

Um das Wismuth in Wismuthoxyd überzuführen, fällt man dasselbe zunächst in heisser, verdünnter, salpetersaurer Lösung mit kohlensaurem Ammonium, lässt die Flüssigkeit behufs vollständiger Abscheidung des gebildeten Basisch-kohlensauren Wismuths einige Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt, wäscht gut aus, trocknet und glüht schliesslich den Niederschlag im

Porcellantiegel. Das Filter ist vor dem Verbrennen in der Platinspirale soviel als möglich von dem anhaftenden Niederschlage zu reinigen, und bevor man das Basisch-kohlensaure Wismuth in den Tiegel giebt, mit einem Tropfen Salpetersäure zu durchfeuchten, einzudampfen und zu glühen, um etwa reducirtes Wismuth wieder zu oxydiren.

Die Fällung des Wismuths ist in salpetersaurer Lösung vorzunehmen, da bei Anwendung von Salzsäure stets etwas Basisch-Chlorwismuth mit gefällt wird, ebenso ist hierzu nur kohlensaures Ammonium, nicht kohlensaures Kalium oder Natrium anzuwenden, da letztere Fällungsmittel einen Kali oder Natron haltigen Niederschlag liefern.

Die Umrechnung des nach dem Glühen zurückbleibenden Wismuthoxyds auf Wismuth geschieht nach dem Ansatze:

$$Bi^2O^3 : 2\,Bi = \text{gefundene Menge } Bi^2O^3 : x$$
$$(464) \quad (416)$$

Soll das Wismuth als Basisch-Chlorwismuth: BiOCl, bestimmt werden, was besonders bei der Trennung von anderen Metallen zu empfehlen ist, so befreit man die salzsaure Auflösung desselben durch vorsichtiges Eindampfen im Wasserbade möglichst von freier Säure, fügt etwas Salmiaklösung und dann viel Wasser hinzu. Nach dem Absetzen des Niederschlages hat man sich von der vollständigen Fällung dadurch zu überzeugen, dass man einen Theil der klaren Flüssigkeit abgiesst und diesen mit einer neuen Menge Wasser versetzt. Entsteht hierdurch eine neue Trübung, so war die erste Wassermenge zur vollständigen Fällung ungenügend. Auch durch Abfiltriren weniger Tropfen der klaren Flüssigkeit und Versetzen derselben mit Schwefelwasserstoffwasser, lässt sich die vollständige Ausfällung des Wismuths constatiren. Der Niederschlag des Basisch-Chlorwismuths ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln (siehe S. 238), mit Wasser, dem eine sehr kleine Menge Salzsäure zugesetzt ist, zu waschen und dann bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen.

Enthält die Wismuthlösung Schwefelsäure, so enthält der durch Ammoniumcarbonat und durch Wasser bewirkte Niederschlag kleine Mengen derselben, gebunden an Wismuth; es empfiehlt sich dann, diese Niederschläge durch Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Wismuth überzuführen, und letzteres nach dem Aufweichen der Schmelze mit Wasser und vollständigem Auswaschen mit verdünntem und schliesslich mit starkem Alkohol zu wägen, oder aber das Wismuth zunächst mit Schwefelwasserstoff als Schwefelwismuth abzuscheiden, letzteres auszuwaschen, in wenig erwärmter Salpetersäure zu lösen und die erzielte Lösung schliesslich mit Ammoniumcarbonatlösung zu fällen (siehe oben).

Die Umrechnung des Basisch-Chlorwismuth auf Wismuth oder Wismuthoxyd geschieht nach den Ansätzen:

$$BiOCl : Bi = \text{gefundene Menge } BiOCl : x$$
$$(259{,}5) \quad (208)$$

$$2\,BiOCl : Bi^2O^3 = \text{gefundene Menge } BiOCl : x$$
$$(519) \quad (464)$$

Verwendung. Die Hauptmenge des Wismuths findet Verwendung zu medicinischen und kosmetischen Zwecken (Schminke), indem man es zu diesem Behufe in das basisch-salpetersaure oder in das basisch-kohlensaure Salz überführt. Eine weitere Anwendung verdankt das Wismuth der Eigenschaft, den Schmelzpunkt anderer Metalle, besonders des Bleies und Zinns, bedeutend zu erniedrigen und in Folge dessen

leichtflüssige Legirungen zu liefern, welche sich als Schnellloth, sowie zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten etc. vortrefflich eignen.

Derartige leichtschmelzbare Legirungen sind z. B. das Rose'sche Metall, bestehend aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn, bei 93,75° schmelzend; das Newton'sche Metall, bestehend aus 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn, bei 94,5° schmelzend; Wood's Metall, bestehend aus 15 Thln. Wismuth, 8 Thln. Blei, 4 Thln. Zinn, 3 Thln. Cadmium, bei 68° schmelzend. Ein Zusatz von etwas Quecksilber macht diese Legirungen noch leichter schmelzbar.

Verbindungen des Wismuths.

Eine Wasserstoffverbindung des Wismuths ist bisher nicht bekannt. Chlorverbindungen sind zwei dargestellt, ein Wismuthsubchlorür: $BiCl^2$ oder Bi^2Cl^4, und ein Wismuthchlorür: $BiCl^3$.

Wismuthsubchlorür: Bi^2Cl^4. Diese Verbindung entsteht als eine schwarze, amorphe, schwierig rein zu erhaltende Masse, wenn man Wismuthchlorür: $BiCl^3$, mit fein gepulvertem metallischem Wismuth erwärmt, oder ein inniges Gemenge von 1 Thle. metallischen Wismuths mit 2 Thln. Quecksilberchlorür in einem zugeschmolzenen Rohre auf 230 bis 250° erhitzt.

Wismuthchlorür: $BiCl^3$. Das Wismuthchlorür wird durch Erhitzen von metallischem Wismuth im trockenen Chlorgase, oder durch Destillation von 1 Thle. fein gepulverten Wismuths und 2 Thln. Quecksilberchlorid bereitet. Auch durch Auflösen von Wismuth in Königswasser, Abdampfen der Lösung und Destilliren des Rückstandes, lässt sich diese Verbindung erhalten. Das Wismuthchlorür bildet eine weisse, schmelzbare und destillirbare Masse (Wismuthbutter, *Butyrum Bismuthi*), welche in Weingeist löslich ist. An feuchter Luft zerfliesst das Chlorür; durch viel Wasser wird es in weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Wismuthoxychlorid oder Basisch-Chlorwismuth: $BiOCl$, verwandelt.

Die Wismuthverbindungen des Broms und Jods: $BiBr^3$ und BiJ^3, entsprechen bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften der Chlorverbindung: $BiCl^3$.

Ueber die Darstellung des Wismuthjodid-Jodkaliums als Reagens auf Alkaloide siehe II. organ. Theil.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Wismuths.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt:

Bi^2O^2: Wismuthoxydul oder Wismuthdioxyd,
Bi^2O^3: Wismuthoxyd oder Wismuthtrioxyd,
Bi^2O^5: Wismuthsäureanhydrid oder Wismuthpentoxyd.

Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen kennt man:

$BiO.OH$: Wismuthhydroxyd oder Wismuthoxydhydrat,
$BiO^2.OH$: Metawismuthsäure.

Wismuthoxydul: Bi^2O^2. Diese Verbindung wird als ein graues, krystallinisches Pulver erhalten durch Eingiessen eines Gemisches aus Zinnchlorür:

$SnCl^2$, und Wismuthchlorür: $BiCl^3$, in überschüssige verdünnte Kalilauge, Auswaschen des Niederschlages bei Luftabschluss und Erhitzen im Kohlensäurestrome. So bereitet verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt, verglimmt es zu Wismuthoxyd. Im feuchten Zustande ist es dagegen sehr leicht oxydirbar. Stärkere Säuren zerlegen es in Oxyd und Metall.

Wismuthoxyd: Bi^2O^3. Kommt natürlich vor als Wismuthocker oder Wismuthblüthe. Künstlich wird es als gelbes, schmelzbares Pulver oder in Gestalt kleiner gelber Nadeln erhalten durch längeres Erhitzen von salpetersaurem oder kohlensaurem Wismuth. Erhitzt färbt es sich zunächst rothgelb und schmilzt alsdann zu einer rothbraunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich; starke Säuren lösen dasselbe unter Bildung von Wismuthsalzen.

Das dem Wismuthoxyd entsprechende Hydrat: $Bi(OH)^3$, ist nicht bekannt, man kennt nur ein Oxydhydrat von der Zusammensetzung:

$$BiO.OH = Bi(OH)^3 - H^2O.$$

Das Wismuthhydroxyd: $BiO.OH$, wird erhalten durch Eintropfen einer Lösung von Wismuthnitrat in verdünnter Salpetersäure in kalte verdünnte Natronlauge. Der hierdurch gebildete weisse Niederschlag ist zu sammeln, sorgfältig auszuwaschen und bei mässiger Wärme zu trocknen. Das Wismuthhydroxyd bildet ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Folge seines Charakters als schwache Base in Säuren unter Bildung von Wismuthsalzen auflöst.

Wismuthsäureanhydrid: Bi^2O^5, bildet die höchste Oxydationsstufe des Wismuths. Leitet man in der Kälte Chlor in Kalilauge (bis zum specifischen Gewicht 1,539), in welcher Wismuthhydroxyd suspendirt ist, und kocht die Mischung, nachdem Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugesetzt ist, so entstehen rothbraune bis dunkelviolett gefärbte Verbindungen, deren Zusammensetzung der Formel $2KBiO^3 + nBi^2O^5$ entspricht. Diese Verbindungen sind um so kalireicher, je concentrirter die Kalilauge angewendet wird; durch siedendes Wasser gehen sie in etwas heller aussehende, kaliärmere Salze über. Behandelt man diese kalihaltigen Verbindungen wiederholt bei gelinder Wärme mit kohlensäurehaltigem Wasser, so wird der grösste Theil des Kaliumgehaltes daraus entfernt und es verbleibt ein hellleberbraunes, amorphes Pulver, welches in seiner Zusammensetzung nahezu der Formel des Wismuthsäureanhydrids: Bi^2O^5, entspricht. Beim Behandeln mit Essigsäure liefern diese kalihaltigen Verbindungen: $2KBiO^3 + nBi^2O^5$, die orangefarbene Verbindung: Bi^4O^9, mit verdünnter Salpetersäure gekocht die gelbbraune Verbindung: Bi^4O^8, mit concentrirter Salpetersäure gekocht das orangegelbe Bismuthyl-Metabismuthat: $Bi^2O^4 + 2H^2O = (BiO)BiO^3 + 2H^2O$ (Wismuthsuperoxydhydrat).

Wismuthsalze.

Die Salze des Wismuths leiten sich von den betreffenden Säuren in der Weise ab, dass in den letzteren je drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiwerthigen Wismuths ersetzt sind, oder dass je ein Atom Wasserstoff durch den einwerthigen Atomcomplex BiO (Bismuthyl) ersetzt ist. Erstere Salze werden als neutrale bezeichnet; die meisten derselben gehen durch Einwirkung von Wasser, unter Abgabe eines Theiles ihrer Säure, in letztere, welche basische genannt werden, über. Z. B.:

H^3PO^4 — Phosphorsäure; $BiPO^4$ — Wismuthphosphat

$3HNO^3$ — Salpetersäure; $Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{cases}$ — Wismuthnitrat

$$Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{cases} + H^2O = Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\OH\end{cases} + HNO^3$$

Neutrales Wismuthnitrat; $\frac{1}{3}$ Basisch-Wismuthnitrat

$$Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{cases} + 2H^2O = Bi\begin{cases}NO^3\\OH\\OH\end{cases} + 2HNO^3$$

Neutrales Wismuthnitrat; $\frac{2}{3}$ Basisch-Wismuthnitrat ($BiO.NO^3 + H^2O$)

Die Salze des Wismuths werden erhalten, theils durch Auflösen des Metalls, des Oxyds oder des Hydroxyds in den betreffenden Säuren, theils durch Fällung der Lösung des Wismuthnitrats in verdünnter Salpetersäure durch die Alkalisalze der betreffenden Säuren. Die Wismuthsalze anorganischer Säuren sind in Wasser nur wenig oder gar nicht löslich; von Salzsäure, Salpetersäure und von Königswasser werden sie sämmtlich gelöst. Auf Zusatz von viel Wasser scheiden sich aus letzteren Lösungen basische Wismuthsalze aus.

Wismuthsulfate. Die Sulfate des Wismuths sind bisher nur wenig bekannt. Neutrales Wismuthsulfat: $Bi^2(SO^4)^3 + 3H^2O$, soll beim Eindampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure (1:3) in Gestalt von feinen Nadeln resultiren. Basisch-Wismuthsulfat: $(BiO)^2SO^4$, soll beim Eindampfen obiger Lösung zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes, bis derselbe gelb geworden ist, entstehen.

Neutrales Wismuthnitrat: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$.

Moleculargewicht: 484.

(In 100 Thln., Bi^2O^3: 47,94, N^2O^5: 33,47, H^2O: 18,59.)

Darstellung. Um aus käuflichem, gewöhnlich etwas Arsen enthaltendem Wismuth reines neutrales Wismuthnitrat darzustellen, trage man 1 Thl. des gröblich gepulverten Metalls in 5 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, welche in einem geräumigen Kolben auf 75 bis 90° C. zuvor erhitzt ist, ohne Unterbrechung in kleinen Portionen ein, so dass unter steter lebhafter Gasentwickelung eine heftige Reaction stattfindet:

$$2Bi + 8HNO^3 = 2Bi(NO^3)^3 + 4H^2O + 2NO$$

Wismuth; Salpetersäure; Wismuthnitrat; Wasser; Stickoxyd

Diese Operation ist wegen der entweichenden Dämpfe von Stickoxyd, welche an der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt werden, an einem gut ventilirten Orte vorzunehmen.

Sollte gegen Ende des Eintragens sich die Einwirkung der Salpetersäure etwas abschwächen, so ist die Reaction durch verstärktes Erhitzen der Wismuthlösung zu fördern. Sobald etwa ein Drittel des Wismuthmetalls gelöst ist, beginnt die Ausscheidung von arsensaurem Wismuth, dessen Menge in dem Maasse zunimmt, als der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure abnimmt und zugleich der Gehalt derselben an Wismuthnitrat zunimmt. Nach vollständiger Auflösung des Metalls ist die Lösung noch kurze Zeit bis zum Sieden zu erhitzen. Nach dem vollständigen Erkalten werde die klare Lösung von dem ausgeschiedenen dichten, aus einem Gemenge von arsensaurem und wenig basisch-salpetersaurem Wismuth bestehenden Niederschlage abgegossen, der Rest derselben durch Asbest filtrirt und das Ganze zur Krystallisation eingedampft (etwa bis zum 3- bis $3\frac{1}{2}$fachen Gewicht vom angewendeten Wismuth). Die nach dem Erkalten allmälig ausgeschiedenen Krystalle von Wismuthnitrat sind sodann auf einem Trichter zu sammeln, nach dem Abtropfen mit salpetersäurehaltigem Wasser nachzuwaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen noch neue Mengen von Krystallen, welche jedoch nur so lange zu sammeln sind, als sie wohl ausgebildet und nach dem Ablaufen und Nachwaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser vollkommen farblos erscheinen. Die dem angewendeten metallischen Wismuth etwa beigemengten kleinen Verunreinigungen, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Silber, sowie Spuren von Arsen etc. bleiben in der letzten Mutterlauge.

Die nach der obigen von R. Schneider gegebenen Vorschrift verwendete Salpetersäuremenge ist der Theorie nach zu hoch. Es empfiehlt sich jedoch, keine geringere Menge davon anzuwenden, da anderenfalls eine ziemlich starke Ausscheidung von Basisch-Wismuthnitrat neben dem Wismutharsenate erfolgt. Letztere Erscheinung findet in dem Umstande eine Erklärung, dass in Folge der lebhaften Einwirkung der Salpetersäure auf das Wismuth, die zur vollständigen Oxydation des Arsens zu Arsensäure erforderlich ist, ein Theil der Salpetersäure verdampft.

Das in der letzten Mutterlauge noch enthaltende Wismuthnitrat ist durch Natriumcarbonatlösung zu fällen, auszuwaschen, zu trocknen und zur nächsten Wismuthnitratbereitung wieder mit zu verwenden, oder durch Zusammenschmelzen (20 Thle. Wismuthcarbonat) mit wasserfreiem Natriumcarbonat (5 Thle.), Chlornatrium (5 Thle.) und Kohle (3 Thle.) wieder in Wismuth zu verwandeln.

Eigenschaften. Das neutrale Wismuthnitrat bildet grosse farblose, durchsichtige, säulenförmige Krystalle, welche bei 73° in ihrem Krystallwasser schmelzen und schon bei längerem Erhitzen auf 80° unter Abgabe von Wasser und Salpetersäure sich in ein weisses, basisches Salz: $BiO.NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, verwandeln. Letzteres kann alsdann ohne weitere Zersetzung auf 200° erhitzt werden. In wenig Wasser löst sich das neutrale Wismuthnitrat zu einer sauren, stark ätzenden Flüssigkeit auf, welche durch weiteren Zusatz von Wasser eine Zersetzung erleidet, indem Salpetersäure abgespalten wird, die noch einen kleinen Theil des Salzes in Lösung hält, während die Hauptmenge desselben als basichsalpetersaures Salz sich abscheidet. Die Zusammensetzung des letzteren ist je nach der Menge und der Temperatur des zur Fällung verwendeten Wassers, je nachdem das ausgeschiedene basische Salz längere oder

kürzere Zeit mit der darüber stehenden sauren Flüssigkeit in Berührung bleibt und je nachdem dasselbe nach dem Abfiltriren längere oder kürzere Zeit mit kleineren oder grösseren Wassermengen ausgewaschen wird, eine sehr verschiedene. Soll daher ein constant zusammengesetztes Präparat erzielt werden, wie es jede Pharmacopöe in dem *Bismuthum nitricum praecipitatum* oder *Magisterum Bismuthi* verlangt, so muss die betreffende zur Bereitung desselben gegebene Vorschrift genau befolgt werden. Wird die Lösung des neutralen Wismuthnitrats in wenig Wasser, oder wird dasselbe, mit wenig Wasser angerieben, in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich bald in mikroskopisch kleine Schuppen verwandelt und die Zusammensetzung:

$$BiNO^4 + H^2O \text{ oder } (\overset{I}{Bi}O)NO^3 + H^2O \text{ oder } Bi\begin{cases}NO^3\\OH\\OH\end{cases}$$

besitzt:

$$\underset{\text{Neutrales Wismuthnitrat}}{Bi(NO^3)^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Basisch-Wismuthnitrat}}{[(BiO)NO^3 + H^2O]} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3}$$

Die nach voriger Gleichung abgespaltene Salpetersäure hält stets einen Theil des Wismuths als neutrales Nitrat noch in Lösung. In dem Maasse, wie die Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers von 15° bis auf 100° steigt, resultirt ein an Wismuthoxyd: Bi^2O^3, reicheres, an Salpetersäure und Wasser ärmeres Präparat [1]). Die gleiche Zersetzung

---

[1]) Präparate, welche nach den von der *Pharm. germ.* angegebenen Mengenverhältnissen bereitet wurden, zeigten bei verschiedener Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers und je nach der Behandlung des Niederschlages nachstehenden Gehalt an Wismuthoxyd: Bi^2O^3. Die Niederschläge wurden auf einem Filter gesammelt, ohne Auswaschen mit der Luftpumpe abgesogen, gepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

a) Wasser von 15°, der Niederschlag unmittelbar nach dem Absetzen abfiltrirt:

1) 77,11	Proc. Bi^2O^3
2) 77,20	„ „
3) 77,10	„ „

b) Wasser von 15°, der Niederschlag nach 24stündigem Stehen, während welcher Zeit derselbe häufig aufgerührt war, abfiltrirt:

	77,50	Proc. Bi^2O^3
c) Wasser von 30°:	77,21	„ „
d) „ „ 40°:	77,27	„ „
e) „ „ 50°:	1) 77,05	„ „
	2) 77,25	„ „
f) „ „ 60°:	1) 77,60	„ „
	2) 77,26	„ „
g) „ „ 70°:	78,60	„ „
h) „ „ 80°:	1) 80,90	„ „
	2) 80,70	„ „
i) „ „ 90°:	1) 80,93	„ „
	2) 80,70	„ „
k) „ „ 100°:	80,81	„ „

Die betreffenden Niederschläge wurden je nach dem vollständigen Erkalten der einzelnen Flüssigkeiten abfiltrirt.

wird bewirkt, wenn man das kalt gefällte Präparat: $BiNO^4 + H^2O$, längere Zeit mit Wasser auswäscht, oder das Salz bei erhöhter Temperatur trocknet. Setzt man das Auswaschen der Verbindung: $(BiO)NO^3 + H^2O$ mit kaltem oder warmem Wasser so lange fort, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, so resultirt schliesslich ein Salz von der Zusammensetzung $(BiO)NO^3 + (BiO)OH$.

Basisch-Wismuthnitrat.

Syn.: *Bismuthum subnitricum, Magisterium Bismuthi.*

Geschichtliches. Libavius machte bereits im Jahre 1600 auf die Trübung aufmerksam, welche eine Wismuthlösung durch Wasser- und Salzlösungen, zum Unterschiede von Zinklösung, erleidet. Das von Lemery 1681 bereitete *Magisterium Bismuthi*, welches als „spanisches Weiss" als Schminke Verwendung fand, bestand aus einem Gemenge von Basisch-Wismuthnitrat und Basisch-Chlorwismuth. In den Arzneischatz wurde das Basisch-Wismuthnitrat im Jahre 1786 durch L. Odier eingeführt.

Darstellung. Nach den Angaben der *Pharmac. germ. Ed. II.* soll 1 Thl. krystallisirten neutralen Wismuthnitrats: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$, mit 4 Thln. Wasser gleichmässig zerrieben und die Mischung alsdann unter Umrühren in 21 Thle. siedenden Wassers eingetragen werden. Sobald sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat, werde die darüberstehende, noch warme Flüssigkeit davon abgegossen, der Niederschlag hierauf gesammelt und nach dem Abtropfen mit einem gleichen Volum kalten Wassers nachgewaschen. Nach abermaligem Abtropfen werde der Niederschlag gelinde gepresst und bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Die von dem Basisch-Wismuthnitrat abgegossene saure Flüssigkeit hält in Folge ihres Gehaltes an Salpetersäure (vergl. S. 397) nicht unbeträchtliche Mengen von neutralem Wismuthnitrat noch in Lösung. Fügt man dieser Flüssigkeit nach dem Erkalten unter Umrühren soviel Sodalösung zu, dass sie davon annähernd neutralisirt wird, so scheidet sich der grösste Theil des gelöst gebliebenen Wismuths noch als basisches Nitrat aus. Letzteres kann nach sorgfältigem Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers auch

---

l) Wasser von 100°, nach 24stündigem Stehen, ohne Umrühren abfiltrirt:

1) 81,01 Proc. Bi^2O^3
2) 81,02 „ „

m) Wasser von 100°, nach 48stündigem Stehen, ohne Umrühren abfiltrirt:

1) 81,08 Proc. Bi^2O^3
2) 81,02 „ „

n) Wasser von 100°, nach 24stündigem Stehen, unter zeitweiligem Umrühren abfiltrirt:

80,1 Proc. Bi^2O^3

o) Wasser von 100°, sofort heiss abfitrirt:

81,05 Proc. Bi^2O^3.

als *Magisterium Bismuthi* verwendet werden. Aus dem Filtrate von letzterer Fällung können schliesslich die letzten Antheile des noch gelösten Wismuths durch überschüssiges Natriumcarbonat als basisches Carbonat abgeschieden werden, um nach dem Auswaschen bei der nächsten Bereitung von Wismuthnitrat mit Verwendung zu finden.

100 Thle. neutralen Wismuthnitrats liefern annähernd 60 Thle. Basisch-Wismuthnitrat.

Eigenschaften. Das Basisch-Wismuthnitrat bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, glänzenden rhombischen Prismen besteht, deren Grösse und Ausbildung nach der Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers variirt. Dasselbe röthet feuchtes Lackmuspapier. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in mässig verdünnter Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure. Auf Zusatz von viel Wasser werden diese Lösungen wieder durch Ausscheidung basischen Salzes getrübt. Erhitzt man das Basisch-Wismuthnitrat allmälig zum Glühen, so entweicht zunächst Wasser und Salpetersäure und es verbleibt schliesslich als Rückstand Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben, bei starker Glühhitze schmelzenden Pulvers. Auch schon bei 100° C. erleidet das Basisch-Wismuthnitrat unter Abgabe von Wasser und Salpetersäure (in Summa 3 bis 5 Proc.), eine theilweise Zersetzung. Die *Pharmac. germ. Ed. II.* verlangt ein Basisch-Wismuthnitrat von einem Gehalte von 79 bis 82 Proc. Bi^2O^3. Ein derartiges Präparat dürfte als ein Gemenge der Verbindungen [$BiO . NO^3 + H^2O$] und [$BiO . NO^3 + BiO . OH$] in wechselnden Verhältnissen zu betrachten sein.

Prüfung. Das Präparat sei in officineller Salzsäure, ebenso in Salpetersäure, bei gelindem Erwärmen, vollständig, und zwar ohne Aufbrausen löslich. — Abwesenheit von Silber, kohlensaurem Salz, Schwerspath, Gyps etc.

Die mit etwas Wasser verdünnte salpetersaure Lösung werde weder durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung — Chlorverbindungen —, noch durch Zusatz von Baryumnitratlösung — Schwefelsäure —, noch durch verdünnte Schwefelsäure (zwei- bis dreifaches Volum nach nochmaligem Zusatz von etwas Salpetersäure) — Blei —, selbst bei längerem Stehen getrübt.

Blei. 0,5 g Basisch-Wismuthnitrat lösen sich (ohne Anwendung von Wärme) in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) ohne Aufbrausen klar auf.

Alkali-, Calcium- und Magnesiumverbindungen. Die durch Kochen des Präparates mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Essigsäure (*Acetum concentratum*) erhaltene, durch Schwefelwasserstoff vollständig von Wismuth befreite Lösung, hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand, ebensowenig verursache ein Zusatz von Natriumcarbonatlösung in derselben beim Erwärmen eine Trübung.

Ammoniaksalze. Eine Probe des Präparates mit verdünnter Kalilauge erwärmt lasse keine Entwickelung von Ammoniak wahrnehmen.

Blei, Zink. Die bei der Prüfung auf Ammoniak erhaltene alkalische Lösung, welche das etwa vorhandene Blei als Bleioxydkalium: $Pb \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$, das Zink als Zinkoxydkalium: $Zn \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$, enthält, werde nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtriren, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Eine schwache

bräunliche Färbung kann von einer Spur gelösten Wismuthsalzes herrühren und ist daher mehr Werth auf die oben angegebene Prüfungsmethode auf Blei zu legen.

Kupfer. Das mit Ammoniak digerirte Präparat gebe ein farbloses Filtrat. Ein Kupfergehalt würde sich durch eine Blaufärbung bemerkbar machen.

Selen- und Tellurverbindungen. Die salzsaure Lösung des Basisch-Wismuthnitrats werde behufs Umwandlung vielleicht vorhandener Selen- oder Tellursäure in selenige oder tellurige Säure einige Minuten gekocht und noch heiss mit einer Lösung von schwefliger Säure versetzt. Es trete auch bei längerem Stehen weder eine rothe — Selen —, noch eine schwarze Färbung — Tellur — ein.

Arsen. 1 bis 2 g des Präparates werden in einer gut glasirten Porcellanschale mit der doppelten Menge reiner Schwefelsäure so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist und die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen. Der Rückstand werde alsdann im Marsh'schen Apparate (s. S. 351) oder nach Bettendorf, mit einem doppelten Volum gesättigter Zinnchlorürlösung (s. S. 188), ohne Anwendung von Wärme, auf Arsen geprüft.

Die Prüfung des Basisch-Wismuthnitrats auf Arsen kann auch derartig ausgeführt werden, dass man 1 bis 2 g des Präparats bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, den Rückstand in 10 bis 20 g reiner Salzsäure löst, die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und sie mittelst Zink und Silbernitratpapier, entsprechend der reinen Salzsäure (vergl. S. 227), prüft.

Wismuthphosphat: $BiPO^4$, scheidet sich als ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, beim Eintragen einer Lösung von Wismuthnitrat in verdünnter Salpetersäure, in Natriumphosphatlösung.

Wismutharsenat: $BiAsO^4 + \frac{1}{2} H^2O$, kann entsprechend dem Wismuthphosphat dargestellt werden. Weisser, in Wasser und in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

Wismuthcarbonat: $(BiO)^2CO^3 + \frac{1}{2} H^2O$, scheidet sich als ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, beim Eingiessen einer salpetersauren Lösung des Nitrats in Ammoniumcarbonatlösung. Ein anderes Wismuthcarbonat kommt als Wismuthspath (s. S. 389) in graugelben, amorphen Massen natürlich vor. Neutrale Wismuthcarbonate sind nicht bekannt.

Schwefelwismuth. Wismuthtrisulfid: Bi^2S^3, findet sich in der Natur als Wismuthglanz in Gestalt von nadelförmigen, rhombischen Krystallen oder blätterigen Massen. Künstlich wird es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth oder durch Fällung von Wismuthsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff erhalten. In verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien ist es unlöslich, löslich dagegen in starker heisser Salzsäure und in Salpetersäure.

Ein Wismuthdisulfid: Bi^2S^2, soll beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth in dem entsprechenden Atomgewichte als graue Masse gebildet werden.

Vergleichende Uebersicht der wichtigsten Verbindungen der Stickstoffgruppe.

N	P	As	Sb	Bi
NH^3 Ammoniak	PH^3 Phosphorwasserstoff	AsH^3 Arsenwasserstoff	SbH^3 Antimonwasserstoff	—
NCl^3 Chlorstickstoff	PCl^3 Phosphortrichlorid	$AsCl^3$ Arsentrichlorid	$SbCl^3$ Antimontrichlorid	$BiCl^3$ Wismuthtrichlorid
N^2O^3 Salpetrigsäureanhydrid	P^2O^3 Phosphorigsäureanhydrid	As^2O^3 Arsenigsäureanhydrid	Sb^2O^3 Antimonoxyd	Bi^2O^3 Wismuthoxyd
—	H^3PO^3 Phosphorige Säure	H^3AsO^3 Arsenige Säure	H^3SbO^3 Antimonige Säure	—
HNO^2 Salpetrige Säure	—	$HAsO^2$ Metarsenige Säure	$HSbO^2$ Metantimonige Säure	$HBiO^2$ Wismuthhydroxyd
N^2O^5 Salpetersäureanhydrid	P^2O^5 Phosphorsäureanhydrid	As^2O^5 Arsensäureanhydrid	Sb^2O^5 Antimonsäureanhydrid	Bi^2O^5 Wismuthsäureanhydrid
—	H^3PO^4 Phosphorsäure	H^3AsO^4 Arsensäure	H^3SbO^4 Antimonsäure	—
—	$H^4P^2O^7$ Pyrophosphorsäure	$H^4As^2O^7$ Pyroarsensäure	$H^4Sb^2O^7$ Pyroantimonsäure	—
HNO^3 Salpetersäure	HPO^3 Metaphosphorsäure	$HAsO^3$ Metarsensäure	$HSbO^3$ Metantimonsäure	$HBiO^3$? Metawismuthsäure
N^2S^2 Schwefelstickstoff	—	As^2S^2 Realgar, Arsendisulfid	—	Bi^2S^2 Wismuthdisulfid
—	P^2S^3 Phosphortrisulfid	As^2S^3 Auripigment, Arsentrisulfid	Sb^2S^3 Antimontrisulfid	Bi^2S^3 Wismuthtrisulfid
—	P^2S^5 Phosphorpentasulfid	As^2S^5 Arsenpentasulfid	Sb^2S^5 Antimonpentasulfid	—

Gruppe des Vanadins.

Die Gruppe des Vanadins umfasst drei seltene Elemente, welche in ihren Verbindungen drei- und fünfwerthig auftreten, das Vanadin: V, das Tantal: Ta und das Niob: Nb. Dieselben schliessen sich in mancher Beziehung an die Elemente der Stickstoffgruppe an.

Vanadin, V.

Atomgewicht 51,1. Drei- und fünfwerthig.

Im Jahre 1801 machte Del Rio bei der Untersuchung des Vanadinits die Entdeckung eines neuen Metalles, welches er als Erithronium bezeichnete. Später liess jedoch Del Rio diese Entdeckung wieder fallen, indem er annahm, das fragliche neue Element sei identisch mit Chrom. Im Jahre 1830 wurde dieses Element von Neuem durch Sefström im schwedischen Eisen entdeckt und mit dem Namen „Vanadin", nach der scandinavischen Göttin Vanadis, benannt. Bald darauf zeigte Wöhler, dass das Vanadin Sefström's mit dem Erithronium von Del Rio identisch ist. Das Vanadin und seine Verbindungen sind besonders von Berzelius und später von Roscoe untersucht worden.

Das Vanadin findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, sondern wie es scheint nur in Gestalt von vanadinsauren Salzen. Letztere Verbindungen kommen in ziemlicher Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleinen Mengen, besonders in den Kupfer- und Eisenerzen vor.

In Verbindung mit Blei findet sich die Vanadinsäure im Vanadinit und Dechenit; in Verbindung mit Kupfer als Volborthit; mit Wismuth als Pucherit; mit Zink und Blei im Eusynchit, mit Blei und Kupfer im Mottramit.

Das metallische Vanadin bildet ein hellgraues, mikrokrystallinisches Pulver von 5,5 specif. Gew. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüngelber, Salpetersäure mit blauer Farbe. Mit Sauerstoff verbindet sich das Vanadin zu den Oxyden V^2O, V^2O^2, V^2O^3, V^2O^4, V^2O^5, welche in der Zusammensetzung den Oxyden des Stickstoffs (s. S. 281) entsprechen. Das Vanadinpentoxyd oder Vanadinsäureanhydrid: V^2O^5, darstellbar durch Glühen von Ammoniummetavanadat in offenen Tiegeln, bildet eine rothbraune, schmelzbare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse. In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich. Säuren lösen es mit rother Farbe. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es unter Bildung von vanadinsauren Salzen, Vanadaten. Von Hydraten des Vanadinpentoxyds sind zwei bekannt: Metavanadinsäure: HVO^3, goldgelbe, in Wasser wenig lösliche Flitter; und Pyrovanadinsäure: $H^4V^2O^7$,

braunrothes Pulver, welches sich durch Salpetersäure aus der concentrirten Lösung der Alkalivanadate abscheidet. Eine Orthovanadinsäure: H^3VO^4, ist nicht bekannt.

Die Vanadinsäure bildet ortho-, pyro- und metavanadinsaure Salze. Die Vanadinmineralien enthalten meist Orthosalze. Die Orthovanadate werden gebildet beim Zusammenschmelzen von Vanadinsäureanhydrid mit der entsprechenden Menge von ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Durch viel Wasser, sowie beim Stehen ihrer Lösungen werden die Orthovanadate in Pyro- und Metavanadate verwandelt. Die Metavanadate erhält man am geeignetsten durch Lösen von Vanadinsäureanhydrid in wässerigen Aetzalkalien oder ätzenden Erdalkalien. Essigsäure scheidet aus der concentrirten Lösung der Metavanadate schwer lösliche Tetravanadate: $M^2V^4O^{11}$ (M = einwerthiges Metall) aus. Stärkere Säuren färben die Lösungen der Metavanadate roth; nach einiger Zeit tritt wieder Entfärbung ein. Festes Chlorammonium scheidet aus Alkalimetavanadaten alle Vanadinsäure als krystallinisches, in Salmiaklösung unlösliches Ammoniummetavanadat ab; Chlorbarium, Silbernitrat und Bleiacetat bewirken gelbe, beim Stehen und beim Erwärmen farblos werdende Niederschläge.

Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduciren die Vanadinsäure in angesäuerter Lösung zu Vanadindioxyd: VO^2, welches mit blauer Farbe gelöst bleibt. Schwefelammonium erzeugt in der Lösung der Vanadinsäure oder der vanadinsauren Salze einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem Schwefelammonium mit kirschrother Farbe löslich ist. Durch Neutralisation mit Salzsäure wird braunes Schwefelvanadin wieder abgeschieden. Gerbsäure fällt die neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen der vanadinsauren Salze blauschwarz. Zink ruft in der salzsauren Lösung der Vanadate eine Blaufärbung hervor.

In der Borax- und in der Phosphorsalzperle löst sich die Vanadinsäure und die Oxyde des Vanadins in der äusseren, oxydirenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der inneren, reducirenden Flamme färbt sich die Perle in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün (ähnlich der Chromoxydperle).

Die Vanadinverbindungen haben eine Anwendung in der Photographie und zur Darstellung von Anilinschwarz gefunden.

Tantal, Ta. Niob, Nb.

Atomgewicht Ta: 182; Nb: 93,7.

Drei- und fünfwerthig.

Das Tantal ist im Jahre 1801 von Hatchett in dem Columbit von Massachusetts unter dem Namen Columbium entdeckt worden. Eckeberg fand im Jahre 1802 das gleiche Element im Yttrotantalit und bezeichnete dasselbe als Tantal. Die Identität von Columbium und Tantal ist durch Wollaston im Jahre 1809 nachgewiesen worden.

Das Niob wurde von H. Rose im Jahre 1845 im Columbit von Bodenmais in Bayern aufgefunden. Das von H. Rose neben Niob aufgefundene Pelop hat sich später als identisch mit Niob erwiesen.

Das Tantal und das Niob finden sich meist neben einander in Gestalt von tantalsauren und niobsauren Salzen in einigen seltenen Mineralien. Jene Salze sind z. B. enthalten im Tantalit im Yttrotantalit, im Niobit, im

Fergusonit, im Euxenit, im Pyrochlor, im Aeschynit, im Samarskit, in den Columbiten etc.

Die Elemente selbst sind bisher nur sehr wenig bekannt.

Das Tantalsäureanhydrid: Ta^2O^5, und das Niobsäureanhydrid: Nb^2O^5, sind weisse, nicht schmelzbare, in der Hitze sich gelb färbende Pulver, welche in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind. Schmelzendes Kalihydrat löst dieselben zu Salzen, die in Wasser löslich sind, aus deren Lösungen durch Mineralsäuren Tantal- und Niobsäure abgeschieden wird.

Uebergiesst man die Niobsäure mit concentrirter Salzsäure und fügt etwas Zink zu, so tritt zunächst eine blaue, allmälig braun werdende Färbung ein. Tantalsäure liefert unter diesen Umständen keine oder doch nur eine sehr geringe Blaufärbung. Löst man dagegen festes Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure und fügt Wasser und metallisches Zink zu, so resultirt eine blau gefärbte, beim Stehen nicht braun werdende Lösung.

Phosphorsalz löst die Tantalsäure in der inneren und in der äusseren Löthrohrflamme zu einer farblosen Perle auf. Niobsäure ertheilt dagegen der Phosphorsalzperle in der inneren Löthrohrflamme eine blaue bis braune Färbung, welche in der äusseren Löthrohrflamme wieder verschwindet.

Bor, B.

Atomgewicht 11. Dreiwerthig.

Geschichtliches. Das Bor wurde im reinen Zustande zuerst im Jahre 1807 von Davy dargestellt; im Jahre 1808 isolirten auch Gay-Lussac und Thénard dasselbe, indem sie Kalium auf Borsäureanhydrid einwirken liessen. Näher untersucht ist das Bor später besonders von Wöhler, St. Claire-Deville und Hampe.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur nicht im freien Zustande vor, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure: H^3BO^3, und in deren Salzen. Die natürlich vorkommende feste Borsäure führt den Namen Sassolin. Beträchtlichere Mengen derselben entströmen im gelösten Zustande durch überhitzte Wasserdämpfe dem vulcanischen Erdboden Toscanas. Kleinere Mengen Borsäure finden sich ferner im Meerwasser und in einigen Mineralquellen, vermuthlich als Magnesiumsalz — Aachen, Wiesbaden, Vichy etc. — Von den Salzen der Borsäure sind die wichtigsten: Tinkal oder natürlicher Borax: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$; Borocalcit: $CaB^4O^7 + 4H^2O$; Boronatrocalcit: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$; Boracit: $2Mg^3B^8O^{15} + MgCl^2$; Stassfurtit: $2Mg^3B^8O^{15} + MgCl^2 + H^2O$; Pinnoit: $MgB^2O^4 + 3H^2O$; Datolith: $HCaBSiO^5$. Im Pflanzenreiche ist die Borsäure in dem Samen von *Maasa* oder *Maesa picta*, einer abessinischen Primulacee aufgefunden worden.

Das Bor ist in zwei allotropen Modificationen bekannt: als amorphes und als krystallisirtes Bor.

I. Amorphes Bor. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen von 10 Thln. gepulvertem Borsäureanhydrid: B^2O^3, mit 6 Thln. Natrium unter einer Decke von 4 bis 5 Thln. Kochsalz. Es ist ein dunkelbraun-grünes, geruch- und geschmackloses, im frisch bereiteten Zustande etwas in Wasser lösliches Pulver. Bei Luftabschluss ist es selbst bei Weissgluth unschmelzbar. An der Luft erhitzt, verbrennt es dagegen leicht zu Borsäureanhydrid, dem etwas Borstickstoff beigemengt ist. Salpetersäure, Königswasser, concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Natriumhydroxyd führen dasselbe in Borsäure über. Mit Stickstoff verbindet es sich direct bei Rothgluth zu Borstickstoff: BN.

II. Krystallisirtes Bor. Das krystallisirte Bor ist im reinen Zustande nicht bekannt. Die gelben oder die mehr oder minder gelbbraun gefärbten octaëdrischen Krystalle, welche man durch Auflösen von amorphem Bor in geschmolzenem Aluminium, oder durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Aluminium erhält, die früher für krystallisirtes Bor gehalten wurden, enthalten neben Bor noch Kohlenstoff und Aluminium in Mengenverhältnissen, welche der Formel $B^{48}Al^3C^2$ entsprechen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 2,68. An Glanz und Härte nähern sie sich fast dem Diamanten.

Von Agentien werden die Borkrystalle viel weniger angegriffen als das amorphe Bor. So lassen sich dieselben an der Luft glühen, ohne eine Veränderung zu erleiden, ebenso ist Salpetersäure, Königswasser, Natronlauge, selbst bei längerem Erhitzen, ohne Einwirkung. Schmelzendes Natriumhydroxyd führt die Krystalle unter Entwickelung von Wasserstoff in borsaures Natrium über.

Das graphitartige Bor, welches man früher als eine dritte Modification dieses Elementes unterschied, ist eine Verbindung von Bor mit Aluminium.

Borwasserstoff: BH^3, bildet sich als ein farbloses, unangenehm riechendes Gas, beim Uebergiessen von Bormagnesium mit Salzsäure.

Von Haloidverbindungen des Bors sind bekannt das Bortrichlorid: BCl^3; das Bortribromid: BBr^3, — farblose Flüssigkeiten, welche durch Erhitzen von amorphem Bor oder einem innigen Gemische von Borsäureanhydrid und Kohle im Chlor- oder Bromdampfe erhalten werden — und das Bortrifluorid: BF^3, welches als farbloses Gas durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Fluorcalcium bis zur Weissglühhitze dargestellt wird. Durch Wasser wird das Bortrifluorid in Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure: HBF^4, zerlegt.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bors.

Das Bor verbindet sich mit Sauerstoff direct zu:

B^2O^3, Borsäureanhydrid oder Bortrioxyd.

An Säuren sind bekannt:

H^3BO^3, Borsäure,
HBO^2, Metaborsäure,
$H^2B^4O^7$, Pyroborsäure.

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd: B^2O^3, wird als eine farblose, glasartig durchsichtige Masse erhalten durch Erhitzen von Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen. Dasselbe verflüchtigt sich erst bei Weissgluth und treibt in Folge dessen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. An feuchter Luft und durch Lösen in Wasser verwandelt es sich in Borsäure.

Borsäure: H^3BO^3.

Moleculargewicht: 62.

(In 100 Thln., H : 4,84, B : 17,74, O : 77,42 oder H^2O : 43,55, B^2O^3 : 56,45.)

Syn.: *Acidum boricum, Acidum boracicum, Sal sedativum Hombergii.*

Geschichtliches. Die Borsäure wurde im Jahre 1702 von Homberg, einem Arzte, aus dem Borax abgeschieden, und als Sedativsalz, *Sal sedativum Hombergii*, arzneilich angewendet; Baron erkannte die Borsäure jedoch erst im Jahre 1742 als einen Bestandtheil des Borax, indem er letzteren als eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron kennen lehrte.

Fast alle in Europa verbrauchte Borsäure stammt mit Ausnahme verhältnissmässig kleiner, in Stassfurt aus Boracit gewonnener Mengen aus Italien, wo sie in den vulcanischen Gegenden Toscanas, der Liparischen Inseln, namentlich der Insel Volcano, theils im festen Zustande als Sassolin, theils gelöst in den den Erdspalten entströmenden vulcanischen Dämpfen — Suffioni — und den von diesen gebildeten Sümpfen und Teichen — Lagunen — vorkommt.

Die Gewinnung der Borsäure geschieht in der Weise, dass man die Suffioni, welche an verschiedenen Orten der toscanischen Maremmen (Castelnuovo, Sasso, Monterotondo, Larderello, Travale, Lustignano etc.) dem Erdboden entströmen, mit Mauerwerk umgiebt, dieses mit Wasser füllt und die Borsäure haltigen Dämpfe hindurchstreichen lässt, bis keine Borsäure mehr von dem Wasser aufgenommen wird. Die Lösung enthält dann circa 2 Proc. Borsäure und wird nur, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, in flachen, langen Bleipfannen, welche durch die Suffioni erwärmt werden, abgedampft. Die so erzeugte rohe Borsäure, welche noch bis zu 25 Proc. Verunreinigungen enthält, wird durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Im reineren Zustande erhält man die Borsäure durch Zersetzung einer heiss gesättigten Boraxlösung (1 : 2) mit Salzsäure oder Salpetersäure, und Umkrystallisiren der sich beim Erkalten ausscheidenden Säure:

$$Na^2B^4O^7 + 2HCl + 5H^2O = 2NaCl + 4H^3BO^3$$

Borsaures Natrium, Chlorwasserstoff, Wasser, Chlornatrium, Borsäure

Eigenschaften. Die Borsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Schuppen, welche in 26 Thln. Wasser von 15° und 3 Thln. von 100° löslich sind. Auch in Alkohol ist sie reichlich (1 : 6) löslich, wenig dagegen in Aether. Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,4347. Die Borsäure ist eine schwache Säure; ihre Lösungen röthen Lackmuspapier, färben aber eingetauchtes Curcumapapier, selbst bei Gegenwart von freier Salzsäure, nach dem Trocknen, rothbraun. Kocht man die wässerige Lösung, so verflüchtigt sich ein Theil der Säure mit den Wasserdämpfen. Bringt man die Borsäure mittelst eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme, so bewirkt sie eine Grünfärbung derselben. Letztere tritt noch mehr hervor beim Anzünden einer alkoholischen Lösung der Säure.

Die Borsäure ist eine dreibasische Säure, $B(OH)^3$, deren Salze **Borate** genannt werden. Dieselben haben theilweise eine complicirte Zusammensetzung, indem sie sich nicht von der **Orthoborsäure**: $B(OH)^3$, sondern von den anhydrischen Formen derselben ableiten. Die Alkaliverbindungen sind in Wasser mit alkalischer Reaction löslich, die übrigen Salze sind nur schwer, aber nicht unlöslich.

Erhitzt man die Borsäure auf 100°, so verliert sie ein Molecül Wasser und verwandelt sich in die pulverförmige einbasische **Metaborsäure**: $HBO^2 = BO.OH$:

$$H^3BO^3 = H^2O + HBO^2.$$

Pyroborsäure oder **Tetraborsäure**: $H^2B^4O^7$, bildet sich als eine spröde, glasartige Masse, wenn man Borsäure längere Zeit auf 140 bis 160° erhitzt:

$$4H^3BO^3 = 5H^2O + H^2B^4O^7.$$

Bei starker Rothgluth wird schliesslich **Borsäureanhydrid**: B^2O^3, gebildet.

Anwendung. Die Borsäure dient im beschränkten Maasse zu arzneilichen Zwecken, sowie zur Conservirung von Nahrungsmitteln. Als **Conservesalz** dient eine Mischung von 5 Thln. Chlornatrium, 3 Thln. Kaliumnitrat und 2 Thln. Borsäure; als **Glacialin** ein Gemisch aus 18 Thln. Borsäure, 9 Thln. Borax, 9 Thln. Zucker und 6 Thln. Glycerin.

Der **Nachweis** der Borsäure im freien, wie im gebundenen Zustande geschieht dadurch, dass man die gepulverte Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure anrührt, oder sie damit gelinde erwärmt. Fügt man alsdann Alkohol zu und zündet denselben an, so zeigt sich beim Umrühren der Mischung eine grüne Färbung der Flamme, welche bei Anwesenheit von nur kleinen Mengen Borsäure, namentlich erst kurz vor dem Erlöschen, hervortritt. Kupfersalze sind vor der Prüfung auf Borsäure durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Auch durch Eintauchen eines Streifens Curcumapapier in die salzsäurehaltige Auflösung des zu untersuchenden Salzes und Trocknen des Papieres lässt sich die Borsäure durch die auftretende Braunfärbung erkennen. Befeuchtet man das durch die Borsäure gebräunte Curcumapapier nach dem vollständigen Trocknen mit etwas Natronlauge, so färbt sich dasselbe grünschwarz. Natronlauge allein färbt Curcumapapier nur braun.

Zum Nachweis der Borsäure in der Milch verdampfe man 100 ccm Milch, die zuvor mit Kalkwasser alkalich gemacht ist, zur Trockne, äschere den Verdampfungsrückstand ein, ziehe die Asche mit möglichst wenig Salzsäure aus und verdampfe den filtrirten Auszug bei mässiger Wärme zur Trockne. Hierauf befeuchte man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, füge etwas Curcumatinctur zu und trockne das Gemisch abermals im Wasserbade ein. Bei Gegenwart von Borsäure nimmt alsdann der Verdampfungsrückstand eine zinnoberrothe bis kirschrothe Färbung an (Meissl).

So leicht sich die Borsäure qualitativ nachweisen lässt, so schwierig ist es dieselbe quantitativ zu bestimmen, da es kein vollständiges Fällungsmittel für die Säure giebt. Der gewöhnliche Weg der Bestimmung der Borsäure ist daher ein indirecter, indem man alle übrigen Bestandtheile der betreffenden Verbindung bestimmt und das noch an dem Gewichte der ursprünglichen Substanz Fehlende dann als Borsäure in Rechnung bringt.

Prüfung der Borsäure. Die gute Beschaffenheit der Borsäure ergiebt sich zunächst durch die rein weisse Farbe und die vollständige Löslichkeit derselben in Wasser (1:26 bei 15⁰) und in Alkohol (1:6) — Abwesenheit von borsauren und anderen Salzen —. Die wässerige Lösung der Borsäure werde ferner weder durch Silbernitratlösung — Chlorverbindungen —, noch durch Chlorbariumlösung — Schwefelsäure —, noch durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium — Metalle — getrübt. Ebenso wenig erleide die Lösung der Borsäure durch Zusatz von Schwefelcyankalium eine Rothfärbung — Eisen —.

Mischt man die wässerige Lösung der Borsäure mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und überschichtet alsdann die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung, so mache sich selbst bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar — Salpetersäure —.

Schwefelbor: B^2S^3, welches durch Erhitzen von amorphem Bor im Schwefeldampfe oder in trocknem Schwefelwasserstoff entsteht, bildet eine amorphe, weisse, glasartige Masse, die durch Wasser unter heftiger Reaction in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Borstickstoff: BN, entsteht als ein weisses, amorphes Pulver, wenn amorphes Bor in einer Atmosphäre von Stickstoff zur Weissgluth erhitzt wird. Auch durch Glühen eines Gemisches von Borax und Salmiak, und Ausziehen der restirenden Masse mit salzsäurehaltigem Wasser und darauf mit heissem Wasser lässt sich Borstickstoff darstellen.

Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums.

Die beiden dieser Gruppe angehörigen Elemente, der Kohlenstoff und das Silicium, sind vierwerthig. Die von dem Kohlenstoff sich ableitenden Verbindungen sind in so grosser Zahl und in so ausserordentlicher Mannigfaltigkeit bekannt, dass man ihre Betrachtung zum Gegenstande eines besonderen Theiles der allgemeinen Chemie, der sogenannten organischen Chemie (s. II. organischer Theil), gemacht hat. Es sollen daher in diesem Abschnitte nur der Kohlenstoff selbst und einige seiner einfachsten Verbindungen, welche gewöhnlich neben denen des Siliciums abgehandelt zu werden pflegen, eine Besprechung finden.

Kohlenstoff, C.

Atomgewicht 12. Vierwerthig.

Geschichtliches. Obschon die Kohle bereits seit den ältesten Zeiten bekannt ist, ist doch erst durch die Untersuchungen von Lavoisier festgestellt worden, dass das Element Kohlenstoff (*Carbone* oder *Carbonium*, abgeleitet von *Carbo*, Kohle) einen wesentlichen Bestandtheil derselben bildet. Lavoisier wies ferner nach, dass die Kohlensäure eine Verbindung dieses Elementes mit Sauerstoff sei, und erkannte weiter aus dieser Thatsache den Diamanten, da dieser bei der Verbrennung Kohlensäure liefert, als reinen Kohlenstoff.

Vorkommen. Der Kohlenstoff findet sich im freien Zustande nur selten in der Natur als Diamant und als Graphit, dagegen in grosser Verbreitung in Verbindung mit anderen Elementen. So findet er sich gebunden an Sauerstoff als Kohlensäureanhydrid; an Sauerstoff und Metalle in den natürlichen Carbonaten; an Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den organischen Körpern, und der durch Zersetzung derselben erzeugten Kohle.

Der Kohlenstoff ist in drei allotropen Modificationen, dem Diamant, dem Graphit und dem amorphen Kohlenstoff, bekannt, welche trotz der Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften darin übereinstimmen, dass sie selbst bei den höchsten Temperaturen nicht flüchtig sind und

beim Erhitzen sich mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid verbinden. Dem Ursprunge nach unterscheidet man mineralischen und organischen Kohlenstoff und von letzterem wieder vegetabilischen und animalischen Kohlenstoff.

I. Mineralischer Kohlenstoff.

a. Diamant. Der Diamant findet sich in Ostindien, auf Borneo, am Ural, am Cap, in Brasilien, in Californien etc., und zwar entweder im angeschwemmten Lande oder lose im Sande; seltener kommt er auf ursprünglicher Lagerstätte, in Gesteinen, wie im Glimmerschiefer, Itacolumit, Xanthophyllit, vor. Er krystallisirt im regulären Systeme und tritt auf in Octaëdern, Rhombendodecaëdern und Hexakisdodecaëdern, deren Flächen häufig gekrümmt sind. Der Diamant hat ein specifisches Gewicht von 3,5 bis 3,55. Er besitzt die grösste Härte von allen bekannten Körpern und bei vollkommener Durchsichtigkeit einen lebhaften Glanz und ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen. Er ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität. Bei Luftabschluss verändert sich der Diamant selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht; bringt man ihn aber bei Luftabschluss zwischen die Kohlenelektroden einer starken galvanischen Batterie, so verwandelt er sich unter intensiver Lichtentwickelung in eine schwarze coaksartige Masse. Es kann somit der Diamant nicht bei hoher Temperatur gebildet sein. Beim starken Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff verbrennt er unter starker Lichtentwickelung zu Kohlensäureanhydrid, eine kleine Menge Asche zurücklassend. Säuren greifen denselben nicht an.

Als Carbonado bezeichnet man einen porösen, derben Diamanten, welcher braunschwarze Körner oder Stücke, zuweilen von beträchtlicher Grösse, bildet. Der Carbonado-Diamant dient als Einsatz für Maschinen zum Durchbohren von Felsen. Unter Diamantbord oder Bord versteht man Diamanten, die nicht zur Herstellung von Schmucksteinen geeignet sind. Ihr Pulver dient zum Schleifen der reinen Diamanten, ihre Splitter zum Glasschneiden etc.

b. Graphit, *Graphitis Plumbago*, Reissblei, Wasserblei. Der Graphit kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, besonders auf Gängen oder Lagern des Urgebirges, dem Granit oder Gneiss; so findet sich derselbe in grösserer Menge z. B. bei Passau, in Böhmen, in Mähren, in Cumberland, in Californien, in Grönland, in Sibirien, auf Ceylon etc. Künstlich lässt sich der Graphit in Gestalt von hexagonalen Tafeln erhalten, und zwar durch Auflösen von amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen und langsames Erkalten der geschmolzenen Masse — Hohofengraphit —. Der natürliche Graphit bildet schwarze, undurchsichtige, metallglänzende, weiche, stark abfärbende Massen von meist blätterigem Gefüge. Derselbe hat ein specifisches Gewicht von 1,84 bis 2,25 und ist ein guter

Leiter der Wärme und der Elektricität. Salpetersäure und Kaliumchlorat verwandeln ihn in eine gelbe mikrokrystallinische, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung — Graphitsäure: $C^{11}H^{4}O^{5}$ oder $C^{11}H^{4}O^{6}$ —. An der Luft oder im reinen Sauerstoff erhitzt, verbrennt der Graphit ebenfalls zu Kohlensäureanhydrid, jedoch schwieriger als der Diamant.

Der in der Natur vorkommende Graphit enthält stets grössere oder geringere Quantitäten von anorganischen Beimengungen (Kalk, Eisenoxyd, Silicate etc.), welche bei dem Verbrennen als Asche zurückbleiben. Um denselben davon zu befreien, schmilzt man ihn im fein geschlämmten Zustande mit einem Gemisch aus Kalium- und Natriumcarbonat, laugt zur Entfernung des gebildeten kieselsauren Alkalis die Schmelze mit Wasser aus und digerirt schliesslich den Rückstand mit starker Salzsäure.

Der gereinigte Graphit, welcher früher als *Graphites depuratus* eine arzneiliche Anwendung fand, wurde in unvollkommener Weise einfach durch Auskochen des geschlämmten rohen Graphits mit Salzsäure oder durch 24stündige Digestion von 6 Thln. desselben mit einem Gemische aus 1 Thle. Salzsäure, 1 Thle. Salpetersäure und 8 Thln. Wasser und schliessliches Auswaschen des Rückstandes bereitet.

Die Verwendung des Graphits ist eine sehr ausgedehnte und mannigfaltige. Ausser zur Fabrikation von Bleistiften, wozu er sich seiner Weichheit wegen vorzüglich eignet, findet der Graphit noch Verwendung zur Herstellung von Schmelztiegeln (Passauer oder Ypser Tiegel), zum Schwärzen der Oefen, zum Poliren des Schiesspulvers, sowie als Ueberzug der in der Galvanoplastik benutzten Wachs- und Gypsmodelle.

II. Organischer, amorpher Kohlenstoff.

Diese dritte Modification des Kohlenstoffs ist das Zersetzungsproduct aller sogenannten organischen Stoffe, welche dieses Element als nie fehlenden Bestandtheil enthalten. Werden dieselben bei Luftabschluss erhitzt, so entweichen theils gasförmige, theils flüssige und feste Verbindungen des Kohlenstoffs, während ein Theil des Kohlenstoffs in grösserer oder geringerer Reinheit als Rückstand verbleibt. Je nach dem Materiale, aus welchem der Kohlenstoff abgeschieden wird, und je nach der Art dieser Operation, hat der auf obige Weise gewonnene Kohlenstoff ein verschiedenes Aussehen und verschiedene Eigenschaften. Derselbe ist jedoch nie rein, denn er enthält ausser den unorganischen Bestandtheilen, welche in dem verkohlten Körper vorhanden waren, stets noch wechselnde Mengen von Wasserstoff-, und wenn derselbe aus stickstoffhaltigen Körpern gewonnen wurde, auch noch von Stickstoffverbindungen.

Um reinen amorphen Kohlenstoff darzustellen, benutzt man den Russ, welcher sich aus der Flamme kohlenstoffreicher Stoffe bei unvollkommener Verbrennung absetzt. Zu diesem Behufe wird derselbe zunächst bei Luftabschluss und schliesslich in einem trockenen Chlorstrome — um den Wasserstoff zu eliminiren — stark geglüht.

Der amorphe Kohlenstoff bildet eine schwarze, undurchsichtige, unschmelzbare Masse, welche in allen Lösungsmitteln, ausgenommen einigen geschmolzenen Metallen (z. B. Eisen), unlöslich ist. Das specifische Gewicht desselben ist der porösen Beschaffenheit wegen nur schwierig zu bestimmen, jedenfalls ist es aber niedriger als das des Graphits. Ist der amorphe Kohlenstoff nicht einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, so ist er nur ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektricität. Wird derselbe aber längere Zeit der Weissgluth ausgesetzt, wie z. B. die an den Wänden der Leuchtgasretorten unmittelbar ansitzenden Kohlenschichten, so nimmt er eine grössere Dichtigkeit an, nähert sich in seinen Eigenschaften mehr dem Graphit und wird in Folge dessen auch zu einem Leiter der Wärme und der Elektricität. An der Luft oder im Sauerstoffe erhitzt, verbrennt der amorphe Kohlenstoff je nach seiner Beschaffenheit leichter oder schwerer unter starker Wärme- und Lichtentwickelung zu Kohlensäureanhydrid. Stets vollzieht sich diese Oxydation jedoch leichter als bei dem Diamant und dem Graphit.

Durch längeres Erhitzen mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Kaliumchlorat oder mit Kaliumpermanganat, wird der amorphe Kohlenstoff zu Verbindungen oxydirt, welche in Wasser löslich sind.

Obschon bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinitätswirkung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zu bemerken ist, so steigert sich dieselbe bei erhöhter Temperatur jedoch derartig, dass der amorphe Kohlenstoff anderen Körpern den Sauerstoff entzieht und so zu einem kräftigen Reductionsmittel wird.

Der amorphe Kohlenstoff hat ferner die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in grosser Menge zu absorbiren, sie zu verdichten, und zwar um so mehr, je poröser derselbe ist, je grösser also die Oberfläche ist, welche dem zu absorbirenden Körper dargeboten wird. Dasselbe gilt für Riech- und Fäulnissstoffe. Es erklärt sich hierdurch einerseits die desinficirende Eigenschaft desselben, andererseits die Anwendung der Kohle zur Reinigung und Conservirung des Trinkwassers und anderer Nahrungs- und Genussmittel. Auch aus Lösungen werden verschiedene Stoffe durch die Kohle mehr oder minder vollständig entfernt, so vor Allem die Farbstoffe, ferner auch gewisse Alkaloide und Bitterstoffe. Letztere Eigenschaft kommt besonders der etwas Stickstoff enthaltenden Knochenkohle (s. dort) zu, welche daher eine ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Entfärben von Flüssigkeiten findet (Zuckerfabrikation).

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

a. Vegetabilische Kohle.

Holzkohle, *Carbo vegetabilis*. Zur Darstellung der Holzkohle werden die zu verkohlenden Hölzer entweder in cylindrischen eisernen Retorten erhitzt

und die dabei entweichenden Producte der trockenen Destillation — Holzgas, Holzgeist, Holzessig etc. (s. organ. Theil) — aufgefangen, oder die Verkohlung geschieht in den sogenannten **Meilern**, wobei die gebildeten Zersetzungsproducte, nachdem sie vermöge ihrer Hitze zur Austrocknung und so zur Vorbereitung der übrigen Holzmasse für die Verkohlung gedient haben, entweichen. Unter einem Meiler versteht man einen aus grösseren Holzstücken aufgeschichteten, mehr oder minder halbkugelig geformten Haufen, welcher mit einer Decke von Erde oder Kohlenstaub versehen ist. Haben die Holzscheite eine senkrechte Stellung, meist um einen oder mehrere in der Mitte befindliche Pfähle — **Quandel** —, so bezeichnet man sie als **stehende Meiler** (Fig. 129);

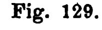
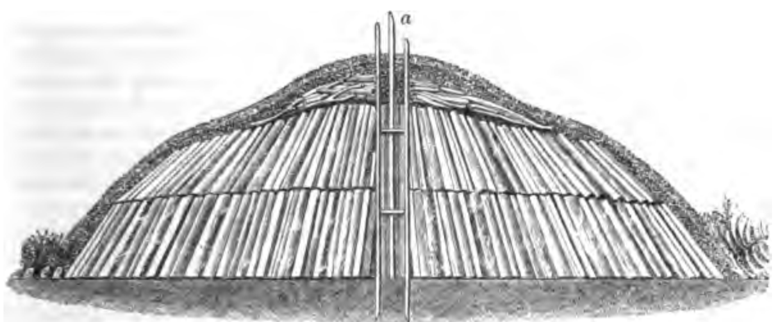


Fig. 129.



liegen dagegen die Hölzer horizontal, wie z. B. in den süddeutschen und russischen Meilern, so nennt man dieselben **liegende Meiler**. Nachdem der Meiler angezündet worden ist, wird die Verkohlung durch Oeffnen und Schliessen der in der umgebenden Decke befindlichen Luftlöcher so regulirt, dass sie allmälig von innen nach aussen fortschreitet.

Die so bereitete Kohle besitzt noch die Structur des angewandten Holzes und enthält ausser kleinen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff noch die in dem Holze vorhanden gewesenen anorganischen Bestandtheile.

Die gute Beschaffenheit einer Holzkohle ergiebt sich durch den schwarzen, glänzenden Bruch, den hellen Ton beim Anschlagen mit einem harten Gegenstande, sowie das Verbrennen ohne Rauch und Flamme. Gute Holzkohle enthält 1,3 bis 2 Proc. Asche, 5 bis 7 Proc. Wasser, 87,5 bis 91 Proc. Kohlenstoff, 1,3 bis 2,5 Proc. Wasserstoff und 4,5 bis 6,5 Proc. Sauerstoff.

Zur Darstellung der Holzkohle für medicinische Zwecke — *Carbo vegetabilis praeparatus* — sind möglichst harzfreie Hölzer, wie Linden-, Pappel- oder Buchenholz zu verwenden; die betreffende Kohle ist nach dem Ausziehen mit Wasser, Trocknen und nochmaligen Glühen alsdann auf das Feinste zu pulvern. Sie bilde ein lockeres, geschmackloses, beim Erhitzen ohne Flamme verglimmendes Pulver, welches an Alkohol nichts abgiebt.

Russ, *Fuligo*. Der Russ ist ein unreiner, fein vertheilter Kohlenstoff, welcher sich aus dem Rauche unvollständig verbrennender, kohlenstoffreicher Körper absetzt. Der **Kienruss** wird durch unvollständige Verbrennung von Fichtenharz, Terpentinöl oder harzreichem Holze gewonnen. Auch Steinkohlentheer, Abfälle der Paraffin- und Petroleumfabrikation etc. finden zur Darstellung von Russ Verwendung. Der **Lampen-** oder **Oelruss**, welchen Oellampen, über denen sich eine Metallwalze dreht, liefern, besitzt feinere Vertheilung als der Kienruss. Der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Russ wird

durch Ausglühen bei Luftabschluss gereinigt. Der Russ dient zur Herstellung von Druckerschwärze, von Malerfarbe, Tusche etc. Als Glanzruss, *Fuligo splendens*, bezeichnet man die in den Kaminen sich ansetzenden blätterigen, glänzend schwarzen Massen, welche sich in Folge eines Gehaltes an Kreosot, Carbolsäure etc. durch einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch und Geschmack auszeichnen. Die daraus durch Ausziehen mit Alkohol bereitete *Tinctura fuliginis* dürfte ihre Wirksamkeit wohl nur diesen Beimengungen verdanken.

Zu den vegetabilischen Kohlen zählen ferner die in der Natur in mächtigen Lagern sich findenden, als Brennmaterial verwendeten sogenannten natürlichen Kohlen. Dieselben verdanken ihre Entstehung einem Processe, welcher dem der trockenen Destillation ausserordentlich ähnlich ist, nur dass er viel langsamer verlief und zu seiner Vollendung Jahrhunderte und Jahrtausende bedurfte. Wenn pflanzliche Organismen bei gehindertem Luftzutritte, z. B. in der Tiefe der Erde, verwesen, so erleiden sie allmälig eine ähnliche Veränderung wie beim Erhitzen, sie geben Wasserstoff und Sauerstoff theils in Gestalt von Wasser, theils an einen Theil des Kohlenstoffs gebunden — als Kohlensäureanhydrid, Kohlenwasserstoffe — ab, und werden dadurch an Kohlenstoff relativ reicher. Je nach dem Grade der Verkohlung und der Zersetzung, welche derartige Pflanzenstoffe erlitten haben, bezeichnet man die daraus entstandenen Kohlen, unter Zugrundelegung ihres Gehaltes an Kohlenstoff, als Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. Ihr durchschnittlicher Gehalt an Kohlenstoff beträgt im Vergleich zur Holzfaser (Cellulose), berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz:

Cellulose	44,4	Proc. Kohlenstoff
Torf	56 bis 60	„ „
Braunkohle .	60 bis 70	„ „
Steinkohle . .	75 bis 90	„ „
Anthracit	94	„ „

Die Braun- und Steinkohlen enthalten auch geringe Mengen von Schwefel (0,3 bis 1,5 Proc.); die Steinkohlen auch 1 bis 2 Proc. Stickstoff.

Der Werth der natürlichen Kohlen bemisst sich nach ihrem Wassergehalte, ihrem Aschengehalte, dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff und dem Gehalte an Schwefel. Zur Ermittelung dieser Anhaltspunkte ist eine grössere, fein gepulverte Durchschnittsprobe zu verwenden.

Wassergehalt. 1 bis 2 g des feinen Kohlenpulvers sind bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewichte zu trocknen. Lufttrockene Steinkohle enthält selten mehr als 2 Proc. Wasser, Braunkohle und Torf dagegen bis zu 20 Proc. Wasser.

Aschengehalt. 1 bis 1,5 g fein zerriebener Kohle werde im Platintiegel mit etwas Alkohol übergossen, letzterer abgebrannt, um die Masse poröser zu machen, und alsdann der Tiegelinhalt im offenen, schräg gelegten Tiegel bis zur vollständigen Veraschung erhitzt. Die vollständige Verbrennung der letzten Kohlentheilchen wird erreicht, indem man die Masse, nach dem Erkalten, von Neuem mit Alkohol befeuchtet, denselben abbrennt und den Rückstand abermals glüht. Wasserfreie Steinkohle enthält 2 bis 5 Proc., wasserfreie Braunkohle 5 bis 10 Proc. Asche.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der Kohlen wird durch Verbrennung von 0,4 bis 0,5 g wasserfreien Kohlenpulvers mittelst Bleichromat, nöthigenfalls mit vorgelegter Kupferspirale, ausgeführt (s. zweiten organ. Theil, Elementaranalyse).

Schwefelgehalt (nach Eschka). Man mischt etwa 1 g der fein gepulverten Kohle in einem Platintiegel durch Umrühren mit einem dünnen Glasstabe mit 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreien Natriumcarbonats. Den schief liegenden, unbedeckten Tiegel erhitzt man, unter zeitweiligem vorsichtigem Umrühren des Inhaltes mit einem Platindrahte, derartig, dass nur die untere Hälfte glüht. Die Verbrennung ist beendet, wenn die graue Farbe der Masse nach Verlauf von etwa einer Stunde in Gelb, Röthlich oder Bräunlich übergegangen ist. Der erkaltete Tiegelinhalt ist sodann in bromhaltiger Salzsäure zu lösen (um gebildetes Sulfid, Sulfit und Hyposulfit in Sulfat zu verwandeln), die bromhaltige Flüssigkeit zu kochen, nach Entfernung des Broms zu filtriren und im Filtrate die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbariumlösung zu bestimmen. Aus der Menge des gefundenen Bariumsulfates ist die Menge des Schwefels zu berechnen: $BaSO^4 : S =$ gef. Menge $BaSO^4 : x$.

Um zu ermitteln, wie viel von dem nach obiger Methode gefundenen Schwefel als Sulfat ($CaSO^4$) in der Kohle vorhanden war, koche man 10 g Kohlenpulver mit verdünnter Salzsäure aus und bestimme im Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbarium, oder man koche 10 g Kohlenpulver längere Zeit mit Natriumcarbonatlösung, filtrire und bestimme in dem mit Salzsäure übersättigten Filtrate die Schwefelsäure.

Der Stickstoffgehalt der Kohle wird durch Glühen von 4 bis 5 g zuvor getrockneten Kohlenpulvers mit Natronkalk nach dem Verfahren von Will-Varrentrapp ermittelt (s. zweiten organ. Theil).

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes der Kohle äschere man 100 g davon ein, extrahire die Asche mit verdünnter Salpetersäure, bestimme in dem Auszuge die Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung (s. S. 325) und rechne die ermittelte Phosphorsäuremenge auf Phosphor um.

Der Heizeffect der Kohle lässt sich aus den Daten der Elementaranalyse nach der Formel:

$$W = \frac{34\,500\,(H - \frac{1}{8}O) + 8000\,C}{100}$$

berechnen. W bedeutet hierbei die Zahl der Calorien, welche bei der Verbrennung eines Gewichtstheiles des vollkommen trockenen Brennmaterials frei werden; C, H und O die bei der Elementaranalyse gefundenen Procente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wärmeeffect des Kohlenstoffs ist abgerundet $=$ 8000 Calorien, der des Wasserstoffs $=$ 34 500 Calorien. Der Werth $(H - \frac{1}{8}O)$, d. h. die Procente Wasserstoff vermindert um $\frac{1}{8}$ der Procente Sauerstoff, ist der sogenannte disponible Wasserstoff. Je mehr eine Kohle von letzterem enthält, desto reichere Gasausbeute und um so geringere Coaksausbeute wird dieselbe beim Erhitzen liefern. $\frac{W}{637}$ ergiebt alsdann den theoretischen Verdampfungseffect, d. h. die Gewichtsmenge Wasser von 0^0, die durch einen Gewichtstheil des Brennstoffes in Dampf von 100^0 verwandelt werden kann.

Häufig wird der Heizwerth der Kohlen durch directe Verdampfungsversuche von Wasser im Dampfkessel ermittelt, indem man das Quantum Wasser bestimmt, welches durch eine grössere Menge Kohlen verdampft werden kann.

Das Casseler Braun und die Kölner Umbra sind fein vertheilte Braunkohlen, die als Malerfarbe Verwendung finden.

Coke oder Coaks nennt man die stark durch anorganische Bestandtheile verunreinigte Kohle, welche bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle in den Retorten zurückbleibt. Als Gaskohle bezeichnet man die an den Wandungen der Gasretorten fest anliegende, fast graphitartige Kohle.

b. Animalische Kohle.

Thierkohle, Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium, *Carbo animalis, Ebur ustum.* Die durch Verkohlung thierischer Substanzen bereitete Kohle unterscheidet sich von der vegetabilischen Kohle durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Stickstoff. Sie besitzt ferner ein noch grösseres Absorptionsvermögen für Farb- und Riechstoffe als jene, und findet daher ausgedehnte Anwendung zum Entfärben von Flüssigkeiten — bei der Zuckerfabrikation —. Zu ihrer Darstellung werden fast ausschliesslich die durch Schwefelkohlenstoff oder durch Auskochen mit Wasser von Fett befreiten Knochen verwendet, indem man dieselben entweder in eisernen Cylindern oder Retorten erhitzt und die dabei entweichenden flüchtigen Producte auffängt — Thieröl, *Oleum animale foetidum* —, oder indem man die Verkohlung in eisernen, bedeckten Töpfen vornimmt und die Nebenproducte verbrennen lässt. Die verkohlten Knochen werden durch besondere Maschinen gekörnt, wobei die Erzeugung des als *Ebur ustum* verwendeten pulverigen Abfalls möglichst vermieden wird.

Die getrocknete Knochenkohle enthält durchschnittlich nur 10 Proc. Kohlenstoff, der Rest besteht aus circa 84 Proc. Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$ einschliesslich kleiner Mengen von Magnesiumphosphat: $Mg^3(PO^4)^2$ und circa 6 Proc. Calciumcarbonat: $CaCO^3$.

Gereinigte Thierkohle. Die Reinigung der Thier- oder Knochenkohle beschränkt sich auf eine Entfernung der anorganischen Beimengungen durch längere Digestion mit überschüssiger roher Salzsäure, Auswaschen der hierdurch gelösten Verbindungen mit Wasser und nochmaliges Glühen des getrockneten Rückstandes in einem bedeckten Tiegel.

Fleischkohle, *Carbo carnis.* Die *Pharm. germ., Ed. I,* liess dieses Präparat durch Rösten von zerkleinertem, fettfreiem Kalbfleisch, dem ungefähr der dritte Theil kleiner Knochen zugesetzt war, bereiten, und diese Operation in einem passenden bedeckten Gefässe — hessischen Tiegel oder einer kleinen drehbaren Trommel — so lange fortsetzen, als noch brennbare Dämpfe entweichen. Braunschwarzes, ohne Flamme verglimmendes Pulver von schwach brenzlichem Geruche.

Die Zusammensetzung dieser Kohle ist eine ähnliche, wie die der Knochenkohle, nur dürfte sie etwas reicher an Kohlenstoff und Stickstoff sein als jene. Dasselbe gilt von der Blutkohle, sowie von der früher bereiteten Schwalbenkohle, *Hirundines ustae,* Maulwurfskohle, *Talpae ustae* etc.

Schwammkohle, *Carbo spongiae.* Diese durch Röstung von Meeresschwamm in einer der Fleischkohle entsprechenden Weise bereitete Kohle ist reich an Kieselsäure und Calciumcarbonat, sie enthält ferner kleine Mengen von Jodnatrium, Schwefelcalcium und Rhodannatrium.

Erkennung. Die Kohle ist leicht zu erkennen an der schwarzen Farbe, der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, der Beständigkeit beim Erhitzen ohne Luftzutritt und dem Verglimmen zu Kohlensäureanhydrid, wenn sie bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt wird. Erhitzt man dieselbe in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure zum gelinden Kochen und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in ein Reagensglas, dessen Innenwand mit einem klaren Gemische von Chlorbaryumlösung und concentrirter Ammoniakflüssigkeit stark benetzt ist, so entsteht ein weisser Niederschlag von Baryumcarbonat:

C	+	$2H^2SO^4$	=	CO^2	+	$2SO^2$	+	$2H^2O$
Kohlenstoff		Schwefelsäure		Kohlensäureanhydrid		Schwefligsäureanhydrid		Wasser

$BaCl^2$	+	$2NH^4.OH$	+	CO^2	=	$BaCO^3$	+	$2NH^4Cl$	+	H^2O
Chlorbaryum		Ammoniumhydroxyd		Kohlensäureanhydrid		Baryumcarbonat		Chlorammonium		Wasser

Graphit und Diamant erkennt man in gleicher Weise, nur muss der Schwefelsäure etwas chromsaures Kalium beigemischt werden. Ueber die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs siehe den zweiten, organischen Theil.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht — Kohlenwasserstoffen —, ebenso wie von seinen Haloidverbindungen wird in dem zweiten, organ. Theile die Rede sein.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff liefert mit dem Sauerstoffe zwei gasförmige Verbindungen:

CO: Kohlenoxyd oder Kohlenstoffmonoxyd,
CO^2: Kohlensäureanhydrid oder Kohlenstoffdioxyd.

Kohlenoxyd: CO.

Darstellung. Das Kohlenoxyd bildet sich stets da, wo Kohle oder kohlenstoffhaltige Substanzen bei unzureichendem Sauerstoff oder bei einem grossen Ueberschusse der Kohle verbrennen. Dasselbe ist also als das Product der unvollkommenen Verbrennung zu betrachten. Das Kohlenoxyd kann dargestellt werden durch Ueberleiten von Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen, oder über erhitzten Zinkstaub:

CO^2	+	C	=	$2CO$
Kohlensäureanhydrid		Kohle		Kohlenoxyd

CO^2	+	Zn	=	ZnO	+	CO
Kohlensäureanhydrid		Zink		Zinkoxyd		Kohlenoxyd,

durch Erhitzen vieler Metalloxyde oder kohlensaurer Salze mit Kohle, z. B.:

ZnO	+	C	=	Zn	+	CO
Zinkoxyd		Kohle		Zink		Kohlenoxyd

$CaCO^3$	+	C	=	CaO	+	$2CO$
Kohlensaures Calcium		Kohle		Calciumoxyd		Kohlenoxyd,

sowie durch Erhitzen vieler organischer Verbindungen mit Schwefelsäure. Um das Kohlenoxyd im reinen Zustande darzustellen, bedient man sich meistens der Oxalsäure oder ihrer Salze, welche beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$H^2C^2O^4$	=	CO^2	+	CO	+	H^2O
Oxalsäure		Kohlensäureanhydrid		Kohlenoxyd		Wasser

Das neben Kohlenoxyd gebildete Kohlensäureanhydrid kann leicht mittelst Hindurchleitens des entwickelten Gases durch Natronlauge entfernt werden.

Reines Kohlenoxyd bildet sich unmittelbar beim Erhitzen von Ameisensäure und deren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H^2CO^2} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, bei — 141° und einem Drucke von 36 Atmosphären sich verflüssigendes Gas, welches mit blassblauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid verbrennt. Das flüssige Kohlenoxyd siedet unter dem atmosphärischen Drucke bei — 190° C., bei — 211° C. erstarrt es zu einer schneeartigen Masse. Das gasförmige Kohlenoxyd hat ein specif. Gewicht von 0,9674 (Luft = 1) oder 14 (H = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen wird es reichlich von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt. Im Sonnenlichte vereinigt es sich direct mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd, Phosgengas: $COCl^2$. Palladiumchlorürlösung wird durch Kohlenoxyd unter Abscheidung von Palladium reducirt.

Das Kohlenoxyd ist als ein sehr giftiges Gas zu bezeichnen, da schon kleine Mengen (1/4 bis 1/2 Proc. in der Luft) bei längerem Einathmen schädlich, ja sogar tödtlich auf den Organismus einwirken. Die Unglücksfälle, welche nicht selten durch den Dampf offener Kohlenbecken, die zur Zimmerheizung benutzt wurden, oder durch das zu frühzeitige Schliessen der Ofenklappe herbeigeführt werden, sind ebenso wie die durch Einathmen von Leuchtgas veranlassten, im Wesentlichen auf die Wirkung dieses Gases zurückzuführen.

Erkennung. Die Anwesenheit von nicht allzu kleinen Mengen von Kohlenoxydgas macht sich schon häufig durch den rauchigen Geruch der betreffenden Atmosphäre, sowie durch das Gefühl der Beklemmung beim Athmen, durch Kopfschmerz und Schwindel bemerkbar. Kleine Mengen (bis zu 1/4 Proc.) werden am geeignetsten durch den Spectralapparat ermittelt.

Zu diesem Behufe füllt man einen Literkolben mit sehr stark verdünntem normalem Blute an und lässt dasselbe in dem Raume, dessen Atmosphäre auf Kohlenoxydgehalt geprüft werden soll, bis auf einige Cubikcentimeter ausfliessen, oder man thut nur einige Cubikcentimeter sehr verdünnten Blutes in einen leeren, ein oder mehrere Liter fassenden Kolben, bläst mittelst eines Blasebalgs einige Male von der zu prüfenden Luft hinein und schüttelt das Blut sodann mit der eingeströmten Luft tüchtig durch. War Kohlenoxyd vorhanden, so wird dasselbe von dem Hämoglobin des Blutes gebunden. Untersucht man derartiges Blut in einem circa 1 cm weiten Gläschen mit parallelen Wänden (Parfümgläschen), das man dicht vor den Spalt des Spectralapparates und hinter welches man eine Gas- oder Petroleumlampe bringt, so zeigen sich zwei schwarze Absorptionsstreifen, welche fast genau denjenigen des gewöhnlichen Blutes entsprechen (s. zweiten, organ. Theil). Während jedoch gewöhnliches Blut auf Zusatz einiger Tropfen farbloser Schwefelammoniumlösung schon nach einigen Minuten nur noch einen Absorptionsstreifen erkennen lässt, welcher zwischen den Stellen, die die bisher vorhandenen Streifen eingenommen hatten,

liegt, wird das Kohlenoxydblut selbst innerhalb einiger Tage hierdurch nicht verändert, zeigt also noch die beiden Absorptionsstreifen.

Das kohlenoxydhaltige Blut zeigt eine rosa- bis kirschrothe Farbe. Fügt man zu demselben Natronlauge von 10 Proc. hinzu, so tritt nach kurzem Erwärmen eine zinnoberrothe Färbung ein, wogegen das normale Blut hierdurch eine dunkle, braungrüne Farbe annimmt.

Nach Gruber und Fodor lässt sich noch 1 Thl. Kohlenoxyd in 10 000 Thln. Luft durch folgendes Verfahren nachweisen: 10 bis 20 Liter der zu prüfenden Luft werden 15 bis 20 Minuten lang mit 10 ccm mässig verdünnten Blutes geschüttelt, hierauf das Blut in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt und durch dasselbe ein Luftstrom geleitet, welcher zuvor Palladiumchlorürlösung passirt hat. Die aus dem Blute austretende Luft passirt sodann nach einander Bleiacetatlösung, verdünnte Schwefelsäure und abermals verdünnte Palladiumchlorürlösung. Die Anwesenheit von Kohlenoxyd macht sich durch Abscheidung von reducirtem Palladium in letzterer Lösung bemerkbar.

Das zur Absorption des Kohlenoxyds verwendete Blut ist sogleich nach dem Schütteln mit der zu prüfenden Luft zum Sieden zu erhitzen und das Hindurchleiten von Luft drei bis vier Stunden lang fortzusetzen.

Ueber den Nachweis des Kohlenoxyds vergleiche auch zweiten organischen Theil (Blut).

Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$ (Kohlenoxychlorid, Carboxylchlorid, Phosgen), wird gebildet, wenn man ein Gemisch gleicher Volume trockenen Kohlenoxyds und Chlors dem Sonnenlichte aussetzt, oder das Gemisch beider Gase im zerstreuten Tageslichte durch ein mit gekörnter Knochenkohle gefülltes Rohr leitet. Auch durch Erwärmen eines Gemisches von 20 Thln. Chloroform, 50 Thln. Kaliumdichromat und 400 Thln. concentrirter Schwefelsäure lässt sich Chlorkohlenoxyd darstellen. Das Chlorkohlenoxyd ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, welches sich bei niedriger Temperatur zu einer bei $+8^0$ C. siedenden Flüssigkeit verdichtet. Wasser zersetzt das Chlorkohlenoxyd in Chlorwasserstoff und Kohlensäureanhydrid.

Das Chlorkohlenoxyd findet Verwendung in der Theerfarbenindustrie.

Kohlenoxybromid: $COBr^2$, ist bisher nicht sicher bekannt.

Kohlensäureanhydrid: CO^2.

Moleculargewicht: 44.

(In 100 Thln., C: 27,27; O: 72,73.)

Geschichtliches. Erscheinungen, welche auf eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zurückzuführen sind, waren schon im Alterthume bekannt, das Gas selbst wurde jedoch erst durch die Untersuchungen von van Helmont im Anfange des 17. Jahrhunderts als *Gas sylvestre* von anderen Gasen unterschieden. Durch Fr. Hoffmann, welcher das Gas als Bestandtheil der Mineralwässer *Spiritus mineralis* nannte, wurde dasselbe als eine schwache Säure bezeichnet. Black (1757) nannte das Kohlensäureanhydrid fixe Luft, indem er zeigte, dass es in den milden Alkalien und alkalischen Erden zum Unterschiede von den ätzenden gebunden, fixirt sei. Bergmann (1774) wies das Vorkommen dieser Luftart in der Atmosphäre nach und gab ihr daher den Namen Luft-

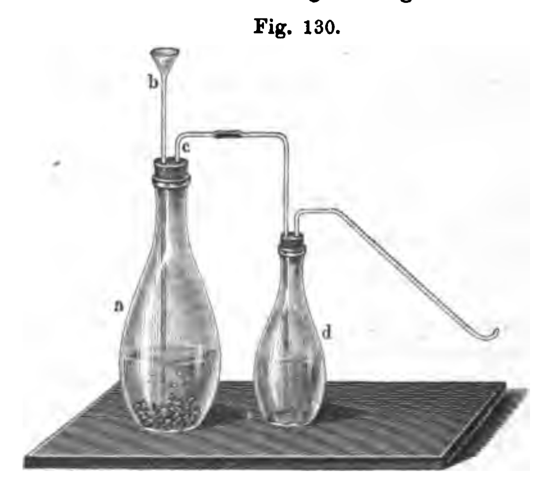
säure. Ihre Zusammensetzung und ihre chemische Natur wurde zuerst von Lavoisier ermittelt und auch von ihm der Name *Acide carbonique*, Kohlensäure, eingeführt.

Vorkommen. Das Kohlensäureanhydrid findet sich in der Natur sowohl im freien, als auch im gebundenen Zustande in grosser Verbreitung. Frei kommt dasselbe als Bestandtheil der Atmosphäre (1000 Vol. enthalten durchschnittlich 0,3 Vol.), sowie in grösserer oder geringerer Menge in allen natürlich vorkommenden Wässern, insbesondere in den als Säuerlinge oder Sauerbrunnen bezeichneten Mineralwässern, vor. Grosse Mengen von Kohlensäureanhydrid, welche ihre Entstehung vulcanischer Thätigkeit verdanken, entströmen auch direct dem Erdboden, so z. B. an verschiedenen Punkten der Rheingegend, in der Hundsgrotte bei Neapel, aus den sogenannten Mofetten Italiens etc.

An basische Oxyde gebunden, findet sich das Kohlensäureanhydrid in den natürlich vorkommenden kohlensauren Salzen — Carbonaten —, von denen das Calciumcarbonat: $CaCO^3$, das häufigste und verbreitetste ist. (Kalkspath, Aragonit, Marmor, Kreide, Kalkstein.) Von den natürlichen Carbonaten finden sich ferner in grösserer Menge der Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$; der Magnesit: $MgCO^3$; der Witherit: $BaCO^3$; der Strontianit: $SrCO^3$; der Spatheisenstein: $FeCO^3$, der Galmei: $ZnCO^3$.

Bildung. Das in der Atmosphäre befindliche Kohlensäureanhydrid verdankt seine Entstehung mannigfachen Ursachen. Es bildet sich dasselbe z. B. als das Product der Verbrennung des Kohlenstoffs oder der kohlenstoffhaltigen Substanzen an der Luft; es tritt ferner auf bei dem Athmungsprocesse der Menschen und Thiere, sowie bei den Processen der Gährung, der Fäulniss und der Verwesung organischer Stoffe.

Fig. 130.



Darstellung. Die Darstellung des Kohlensäureanhydrids im Kleinen geschieht durch Uebergiessen eines kohlensauren Salzes mit einer verdünnten Säure. Gewöhnlich bedient man sich des kohlensauren Calciums — Marmor oder Kreide —, welches in haselnussgrossen Stücken in der Entwickelungsflasche *a* (Fig. 130) mit einer genügenden Menge Wasser übergossen wird, dem man von Zeit zu Zeit durch das Trichterrohr *b* etwas rohe Salzsäure zugiebt:

$CaCO^3$	+	2 HCl	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Calcium		Chlorwasserstoff		Chlorcalcium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Das entweichende Gas ist vor dem Gebrauche noch durch die Waschflasche *d* zu leiten, um es von Salzsäurespuren zu befreien.

Bedarf man eines lange andauernden und leicht zu regulirenden Kohlensäurestromes, so bedient man sich des auf S. 172 beschriebenen Kipp'schen Apparates.

Im Grossen bereitet man das Kohlensäureanhydrid meist durch Glühen von kohlensaurem Calcium oder durch Leiten von Luft über glühenden Coaks.

Eigenschaften. Das Kohlensäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke ein farbloses, nicht brennbares Gas von schwach säuerlichem Geruche und Geschmacke. Es hat ein specif. Gewicht von 1,524 (Luft = 1) oder 22 (H = 1). 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,9712 g.

Unter starkem Drucke — bei 0° und 36 Atmosphären, oder bei gewöhnlicher Temperatur und 50 bis 60 Atmosphären Druck — verdichtet sich das Kohlensäureanhydrid zu einer farblosen, leicht beweglichen, mit Wasser kaum mischbaren Flüssigkeit von 0,947 specif. Gewicht bei 0° (Wasser = 1). Oberhalb von 32,5° C. lässt sich das Kohlensäureanhydrid nicht mehr verflüssigen (kritischer Punkt, vergl. S. 29). An der Luft verdunstet, erzeugt das flüssige Kohlensäureanhydrid eine Kälte von — 79°, wobei es zum Theil zu einer lockeren, schneeartigen Masse erstarrt, die erst bei — 57° wieder schmilzt. Das flüssige Kohlensäureanhydrid siedet bei — 78° C.

Das Kohlensäureanhydrid vermag weder das Athmen, noch die Verbrennung zu unterhalten, es ersticken daher lebende Wesen und verlöschen brennende Körper in demselben. Schon eine Beimengung von 1 Proc. Kohlensäureanhydrid zur atmosphärischen Luft verursacht bei längerem Einathmen Unbehagen und Störung der Functionen des Organismus. In schlecht ventilirten Räumen, wo viele Menschen athmen, sammelt sich nicht selten dieses Gas in Mengen von 0,5 bis nahe an 1 Proc. an. Wasser nimmt bei 0° 1¾ Vol. davon auf, bei 15° ungefähr nur 1 Vol. Vermehrt man den Druck, so nimmt das Absorptionsvermögen des Wassers, innerhalb gewisser Grenzen, im gleichen Maasse zu, so dass bei 2, 3, 4 Atmosphären Druck auch die zwei-, drei-, vierfache Menge des Quantums an Kohlensäureanhydrid in Lösung geht, welches bei gewöhnlichem Luftdrucke aufgenommen wird. Derartiges mit Kohlensäureanhydrid übersättigtes Wasser — künstliches und natürliches Mineralwasser — giebt, sobald der Druck aufgehoben oder vermindert wird, den Ueberschuss an gelöstem Gase unter Schäumen und Perlen wieder ab. Eine solche wässerige Lösung von Kohlensäureanhydrid röthet Lackmuspapier schwach, beim Trocknen des letzteren verschwindet jedoch diese Röthung wieder. Kali- und Natronlauge absorbiren das Kohlensäureanhydrid vollständig unter Bildung kohlensaurer Salze.

Bei 1700° C. erleidet das Kohlensäureanhydrid nur in Spuren eine Dissociation in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Dampfdichte ist daher bei 1700° C. noch eine normale. Wasserstoff wirkt bei 900° C. noch nicht reducirend auf Kohlensäureanhydrid ein.

Erkennung. Die Erkennung des freien Kohlensäureanhydrids geschieht dadurch, dass man dasselbe in klares Kalk- oder Barytwasser — Auflösungen von Calcium- oder Baryumhydroxyd — leitet, oder dass man die Luft, welche dasselbe enthält, damit schüttelt. Bei Anwesenheit von Kohlensäureanhydrid entsteht ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat: $CaCO^3$, oder Baryumcarbonat: $BaCO^3$, welcher in einem Ueberschusse des kohlensäurehaltigen Wassers, ebenso in verdünnten Säuren, im letzteren Falle unter Aufbrausen, löslich ist.

Ueber die quantitative Bestimmung des freien Kohlensäureanhydrids im Wasser und in der Luft s. S. 143 und S. 277 bis 279.

Kohlensäure und kohlensaure Salze.

Das Hydrat des Kohlensäureanhydrids: H^2CO^3, ist im freien Zustande nicht bekannt, indem es sich sofort nach seiner Bildung in das Anhydrid und in Wasser spaltet. In der wässerigen Lösung des Kohlensäureanhydrids ist jedenfalls die Anwesenheit der eigentlichen Kohlensäure: H^2CO^3, anzunehmen, da nur diese die Fähigkeit besitzen kann, Lackmuslösung zu röthen, während dem trockenen Anhydrid diese Eigenschaft abgeht. In ihren Salzen, welche Carbonate genannt werden und sich theilsweise durch eine grosse Beständigkeit auszeichnen, tritt die Kohlensäure als schwache zweibasische Säure auf. Je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch Metall ersetzt werden, entstehen saure oder neutrale Salze:

OH	OK	OK
I	I	I
CO	CO	CO
I	I	I
OH	OH	OK
Kohlensäure	Saures Kaliumcarbonat	Neutrales Kaliumcarbonat

Von den neutralen kohlensauren Salzen sind in Wasser nur die der Alkalien und zwar mit stark alkalischer Reaction löslich, wogegen die neutralen Carbonate aller übrigen Basen darin schwer oder unlöslich sind, und daher durch Fällung ihrer Salzlösungen durch Kalium- oder Natriumcarbonat erzeugt werden können. Von den sauren kohlensauren Salzen lösen sich ausser denen der Alkalimetalle noch die der alkalischen Erdmetalle, des Magnesiums, des Eisens und des Mangans in Wasser. Diese Lösungen erleiden jedoch schon beim Stehen an der Luft, schneller noch beim Erwärmen, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Abscheidung von neutralem kohlensaurem oder basisch kohlensaurem

Salze eine Zersetzung. Auch die sauren kohlensauren Alkalien verursachen in Metall- und Erdsalzlösungen, mit Ausnahme von denen des Magnesiums und Calciums, schon in der Kälte, beim Erwärmen auch in letzteren, entsprechende Fällungen. Beim Glühen zeigen sich nur die neutralen Alkalicarbonate — Ammoniumcarbonat ausgenommen —, sowie die des Baryums und Strontiums als feuerbeständig; alle übrigen kohlensauren Salze werden hierbei unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zerlegt. Alle kohlensauren Salze werden durch Säuren unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, welches unter Aufbrausen entweicht, zersetzt. Bei einigen der natürlich vorkommenden Carbonate — Spatheisenstein — tritt jedoch diese Zerlegung erst durch concentrirtere Säuren und besonders erst beim Erwärmen ein. Wird das hierbei entweichende Gas in Kalk- oder Barytwasser geleitet, so verursacht es eine weisse Fällung von Calcium-, resp. Baryumcarbonat. Dieses Verhalten dient zur Erkennung des Kohlensäureanhydrids im gebundenen Zustande. Soll das abgeschiedene Kohlensäureanhydrid neben Schwefligsäureanhydrid oder neben Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, so ist das zum Nachweise dienende Kalk- oder Barytwasser zuvor mit etwas Ammoniak zu versetzen.

In ihren zusammengesetzten Aethern tritt die Kohlensäure auch als vierbasische Säure, Orthokohlensäure: $C(OH)^4$, auf.

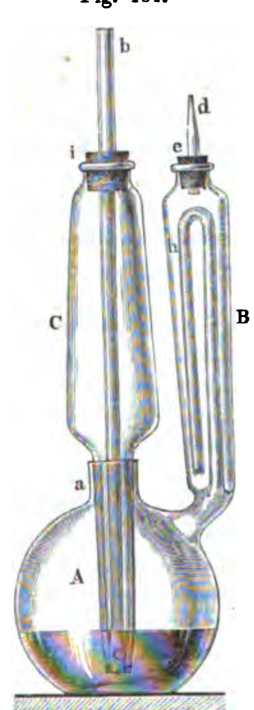
Die Kohlensäure spielt in dem Haushalte der Natur eine sehr wichtige Rolle. Sie ist es, welche dem Trinkwasser den angenehmen, erfrischenden Geschmack verleiht, sie ist es ferner, welche bewirkt, dass das Wasser eine Reihe von Substanzen — Calcium-, Magnesium-, Eisenverbindungen —, die an und für sich in Wasser unlöslich sind, aufzulösen und sie hierdurch dem pflanzlichen und thierischen Organismus zuzuführen vermag, sie ist es weiter, woraus letztere den zu ihrem Aufbau nothwendigen Kohlenstoff entnehmen. Denn der Kohlenstoff wird den chlorophyllhaltigen, nicht schmarotzenden Pflanzen, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch hauptsächlich dadurch zugeführt, dass die chlorophyllhaltigen Organe Kohlensäureanhydrid aus der Atmosphäre aufnehmen, dieses unter dem Einflusse des Lichtes in seine Bestandtheile, Kohlenstoff und Sauerstoff, zerlegen, ersteren dann zum weiteren Aufbau verwenden, letzteren dagegen wieder ausscheiden. Es ist somit das Verhalten der Pflanzen in Bezug auf die Atmosphäre dem der Thiere gerade entgegengesetzt, indem letztere derselben durch die Respiration Sauerstoff entziehen und Kohlensäureanhydrid zuführen. Den Pflanzen ist somit die Erhaltung der unveränderten Zusammensetzung unserer Atmosphäre zu verdanken.

Auch in der Technik und in der Medicin findet die Kohlensäure eine ausgedehnte Verwendung. So wird sie z. B. benutzt zur Darstellung einer Reihe neutraler und saurer kohlensaurer Salze, zur Bereitung künstlicher Mineralwässer, zur Herstellung moussirender, erfrischender Getränke etc.

Das flüssige Kohlensäureanhydrid, welches jetzt fabrikmässig, zum Theil aus natürlichem Kohlensäureanhydrid (Brohl), dargestellt wird, dient zur Dichtung von Stahlguss, zum Betriebe der Dampffeuerspritzen und der Bierdruckapparate.

Bestimmung. Um das in einem kohlensauren Salze enthaltene Kohlensäureanhydrid quantitativ zu bestimmen, kann man letzteres, nachdem es in einem geeigneten Apparate durch Zusatz einer Säure abgeschieden und alsdann mittelst Hindurchleitens durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet worden ist, in einen mit starker Kalilauge gefüllten Kugelapparat eintreten lassen und es so zur directen Wägung bringen. Gewöhnlich pflegt man dasselbe jedoch indirect, d. h. durch den Gewichtsverlust, welchen die kohlensauren Verbindungen erleiden, wenn sie mit einer Säure in geeigneten Apparaten übergossen werden, zu bestimmen. Man wendet hierzu zweckmässig den von Geissler construirten Apparat an (Fig. 131). Derselbe besteht aus zwei Theilen *AB* und *C*. Der Theil *C*, welcher leicht abgenommen werden kann und bei *a* luftdicht eingeschliffen ist, trägt in seinem Inneren ein enges, unten und oben offenes, bei *c* luftdicht eingeschliffenes Glasrohr *bc*. Der Kork *i* dient dazu, um letzteres in der richtigen Stellung zu erhalten. Die zu analysirende, genau abgewogene Menge der Substanz wird in *A*, nachdem der obere Theil *C* abgenommen ist, eingetragen und mit Wasser bis zu dem in der Figur angedeuteten Stande übergossen. Hierauf wird *C*, nach dem Heraufschieben des Korkes *i*, mittelst einer Pipette mit verdünnter Salpetersäure fast voll gefüllt, der Kork *i*, ohne *bc* zu heben, wieder herabgedrückt und dann *C* in *A* eingefügt. Nachdem *B* noch zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt und das Glasrohr *bc* oben mit einem Kautschukröhrchen, in welches ein Stückchen Glasstab gesteckt ist, verschlossen worden ist, wird der Apparat genau gewogen. Die Zersetzung des kohlensauren Salzes wird alsdann in der Weise bewirkt, dass man das Glasrohr *bc* etwas lüftet und so Salpetersäure aus *C* in *A* fliessen lässt. Das Kohlensäureanhydrid entweicht durch *B* und wird durch die darin befindliche Schwefelsäure getrocknet. Ist die Zersetzung beendet, so erwärmt man *A* vorsichtig bis nahe zum Sieden, öffnet den Verschluss von *b* und saugt bei *d* mittelst eines Kautschukschlauches Luft durch den Apparat, um das Kohlensäureanhydrid vollständig daraus zu entfernen. Man lässt hierauf vollständig erkalten und wägt den Apparat wieder. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des Kohlensäureanhydrids: CO^2, welches in der angewendeten Substanz enthalten war.

Fig. 131.



Es sei z. B. angewendet 0,5 g Calciumcarbonat und es habe der Gewichtsverlust 0,22 g betragen, so enthielt dasselbe 44 Proc. CO^2:

$$0{,}5 : 0{,}22 = 100 : x; \quad x = 44.$$

Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid: CS^2.

Moleculargewicht: 76.

(In 100 Thln., C: 15,79, S: 84,21.)

Syn.: *Carboneum sulfuratum, Alkohol sulfurius.*

Diese von Lampadius (1796) zuerst dargestellte Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Kohlensäureanhydrid. Der Schwefelkohlenstoff wird fabrikmässig durch Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen gewonnen.

Zu diesem Behufe destillirt man entweder ein Gemisch von Schwefelkies und Kohle, oder man erhitzt in gusseisernen Cylindern Kohle bis zum Glühen und trägt durch ein bis auf den Boden des Cylinders reichendes Rohr allmälig Schwefel ein. Der Schwefel verdampft und verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff, welcher alsdann in geeigneten Condensationsapparaten aufgefangen wird. Von dem beigemengten Schwefel und Schwefelwasserstoffe wird das so gewonnene Rohproduct durch Rectification und durch Leiten der Dämpfe nach einander durch Lösungen von Kalihydrat, von Eisenvitriol und von Kupfersalzen befreit. Um jedoch den Schwefelkohlenstoff von den ihm weiter beigemengten schwefelhaltigen, organischen Verbindungen, welche ihm den unangenehmen Geruch verleihen, zu befreien, schüttelt man ihn mit wasserfreiem Kupfersulfat oder etwas metallischem Quecksilber oder mit circa $1/2$ Proc Quecksilberchlorid und rectificirt denselben schliesslich wiederholt, nach Zusatz von 2 Proc. reinen, fetten Oeles.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 46° siedet und bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,272 hat. Bei — 116° C. erstarrt der Schwefelkohlenstoff zu einer festen Masse, die bei — 110° C. schmilzt.

Im reinen Zustande besitzt der Schwefelkohlenstoff einen angenehm ätherischen Geruch. In Wasser ist er fast unlöslich (100 Thle. Wasser lösen bei 15 bis 16° C. 0,191 g Schwefelkohlenstoff). Sein Dampf ist sehr leicht entzündlich, an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid verbrennend. Beschleunigt man die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs durch Einblasen eines feuchten Luftstromes, so scheidet sich ein Hydrat desselben als eine schneeartige Masse aus, welches jedoch schon bei — 3° wieder zerfällt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, ebenso Kaliumpermanganat, greifen den Schwefelkohlenstoff nicht an. Mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich derselbe unter Bildung von Sulfosalzen:

$$K^2S + CS^2 = K^2CS^3$$

Schwefelkalium	Schwefelkohlenstoff	Sulfokohlensaures Kalium

Die sulfokohlensauren Salze entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Salzen der Kohlensäure und werden daher Sulfocarbonate oder Thiocarbonate genannt. Die freie Sulfocarbonsäure, welche sich daraus

durch Salzsäure als ein rothbraunes, leicht zersetzbares Oel abscheidet, hat die Formel $H^2CS^3 = CS\langle{SH \atop SH}$; sie wird als Schwefelkohlensäure, Sulfocarbonsäure, Thiokohlensäure bezeichnet.

Die Sulfocarbonate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser mit gelber oder gelbbrauner Farbe löslich. Beim Kochen ihrer Lösungen tritt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zersetzung ein:

$$Na^2CS^3 + 3H^2O = Na^2CO^3 + 3H^2S.$$

Die Sulfocarbonate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B.: Phosphor, Schwefel, Jod, Oele, Harze, Fette, und verdankt er dieser Eigenschaft seine ausgedehnte Anwendung zum Ausziehen von Oelen und Fetten aus Samen, sowie zum Entfetten von Wolle und Wollabfällen.

Wegen seiner fäulniss- und gährungswidrigen Eigenschaften findet der Schwefelkohlenstoff auch Anwendung zur Conservirung von Fleisch, Gemüse etc., indem man dieselben in einer Atmosphäre aufbewahrt, welche etwas Schwefelkohlenstoff enthält.

Jod wird vom Schwefelkohlenstoff mit so intensiver Farbe gelöst, dass sich schon die geringsten Mengen davon durch eine violettrothe Farbe anzeigen — Reaction auf freies Jod —. Mit Chlor verbindet sich der Schwefelkohlenstoff, namentlich bei Gegenwart von etwas Jod, zu der Verbindung $CSCl^4$ oder $CCl^3.SCl$: Perchlormethylmercaptan, einer rothgelben, stechend riechenden, bei 146 bis 147° C. siedenden Flüssigkeit. Durch fein vertheiltes Silber wird diese Verbindung in Sulfocarbonylchlorid: $CSCl^2$, übergeführt, eine rothe, stechend riechende, bei 70° C. siedende Flüssigkeit.

Setzt man den chemisch reinen, vollkommen farblosen Schwefelkohlenstoff dem Lichte aus, so färbt er sich allmälig gelb und nimmt wieder den unangenehmen Geruch der rohen Verbindung an. Bei längerer Aufbewahrung im Sonnenlichte scheidet sich aus dem Schwefelkohlenstoff eine geringe Menge rothbrauner Flocken ab, denen die Zusammensetzung eines Einfach-Schwefelkohlenstoffs: CS, zukommt, gleichzeitig geht freier Schwefel in Lösung. Der Einfach-Schwefelkohlenstoff ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich. Bei 200° zerfällt er in Schwefel und Kohle.

Erkennung. Kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff können leicht in folgender Weise erkannt werden: Mischt man eine kleine Menge Schwefelkohlenstoff — etwa einen Tropfen — mit der vier- bis fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks und erhitzt die Mischung einige Zeit, so bleibt beim Verdampfen derselben im Wasserbade ein Rückstand von Schwefelcyanammonium:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4NH^3} = \underset{\text{Schwefelcyanammonium}}{(NH^4)SCN} + \underset{\text{Schwefelammonium}}{(NH^4)^2S}$$

Löst man alsdann den Verdampfungsrückstand in wenig Wasser auf, fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung und schliesslich einige Tropfen Salzsäure, so tritt eine rothe Färbung von gebildetem Schwefelcyaneisen ein:

$6(NH^4)SCN$	+	Fe^2Cl^6	=	$Fe^2(SCN)^6$	+	$6NH^4Cl$
Schwefelcyan-ammonium		Eisen-chlorid		Schwefelcyan-eisen		Chlor-ammonium

Die durch das gebildete Schwefelcyaneisen bedingte Rothfärbung tritt noch deutlicher hervor, wenn man das Gemisch mit etwas Aether schüttelt. Nach dem Absetzen lagert sich die Aetherschicht mit blutrother Farbe auf der wässerigen Flüssigkeit ab.

Ueber den Nachweis des Schwefelkohlenstoffs durch die Xanthogensäurereaction oder mittelst Triäthylphosphin siehe zweiten organischen Theil.

Prüfung. Die Reinheit des Schwefelkohlenstoffs ergiebt sich zunächst durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht, den Geruch, die Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die neutrale Reaction. Letztere wird ermittelt durch Schütteln einer Probe mit etwas Wasser, welches zuvor durch einen Tropfen Lackmustinctur schwach violettblau gefärbt ist. Die Farbe der Lackmuslösung werde hierdurch nicht verändert — Abwesenheit von schwefliger Säure oder Schwefelsäure —. Ebenso wenig mache sich eine braune Färbung beim Schütteln des zu prüfenden Schwefelkohlenstoffs mit etwas Bleiessig bemerkbar — Schwefelwasserstoff —.

Schüttelt man den Schwefelkohlenstoff (1 bis 2 g) in einem trockenen Gefässe mit einem Tröpfchen metallischen Quecksilbers, so darf letzteres sich nicht mit einer Haut von schwarzem Schwefelquecksilber bekleiden — Anwesenheit von gelöstem Schwefel —.

Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfid: COS. Dieses Gas findet sich in der Natur in verschiedenen schwefelhaltigen Mineralquellen. Es bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Schwefeldampf, wenn beide durch eine rothglühende Röhre geleitet werden. Dargestellt wird dasselbe am einfachsten durch gelindes Erwärmen von Schwefelcyankalium: KCNS, mit Schwefelsäure, von der man 5 Vol. mit 4 Vol. Wasser zuvor verdünnt hat.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, leicht entzündliches, unangenehm riechendes Gas, von dem Wasser ein gleiches Volum auflöst. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid. Von wässerigen ätzenden Alkalien wird das Gas leicht absorbirt, indem Schwefelalkalien und kohlensaure Alkalien gebildet werden. Specifisches Gewicht 2,1 (Luft = 1).

Vorgänge in der Flamme kohlenstoffhaltiger Verbindungen.

Nachdem bereits Seite 113 bis 115 das Wesen der Verbrennungserscheinungen im Allgemeinen erörtert ist, mögen hier die Vorgänge er-

läutert werden, welche speciell bei dem Verbrennen des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen stattfinden.

Die Erscheinung der Verbrennung vollzieht sich zum Theil mit Bildung einer Flamme, zum Theil findet nur ein Erglühen, ein Verglimmen statt. Mit Flamme werden alle diejenigen Körper verbrennen, welche entweder selbst gasförmig sind, oder welche bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur sich in Gase verwandeln oder wenigstens gasförmige brennbare Zersetzungsproducte liefern. So verbrennen mit Flamme z. B.: das Leuchtgas, der Phosphor, der Schwefel, das Paraffin, die Fette, das Holz, die Steinkohlen etc. Körper, welche dagegen bei ihrer Verbrennung weder selbst gasförmig werden, noch dabei brennbare Gase erzeugen, wie z. B.: reine Holzkohle, fein vertheiltes Eisen etc., brennen ohne Flamme, zeigen nur ein Erglühen. Jede Flamme ist somit nichts Anderes als ein brennendes Gas.

Die Flamme kann weiter je nach der Natur der Verbrennungsproducte leuchtend oder nicht leuchtend sein. Die Flamme eines Körpers wird eine leuchtende sein, wenn derselbe als das Product der Verbrennung einen festen Körper liefert. Die Theilchen dieses festen Verbrennungsproductes werden in der Flamme schwebend erhalten, werden dabei durch die in der Flamme obwaltende hohe Temperatur zur Weissgluth erhitzt und machen auf diese Weise, indem sie ein intensives Licht ausstrahlen, die Flamme zu einer leuchtenden. Dagegen brennen mit nicht leuchtender Flamme alle diejenigen Gase und Dämpfe, welche als Verbrennungsproduct nur Körper von gleichem, gasförmigem Aggregatzustande liefern. Die Flamme derartiger Körper wird aber sofort leuchtend, sobald man feste Körper in dieselben hineinbringt und letztere auf diese Weise darin zum Glühen erhitzt. So verbrennt der Phosphor, das Magnesium, das Zink mit blendend leuchtender Flamme, weil die bei der Verbrennung erzeugten Producte: das Phosphorpentoxyd, das Magnesiumoxyd, das Zinkoxyd, fest sind und sie in Folge dessen durch die hohe Temperatur der Flamme zur Weissgluth erhitzt werden können.

Aehnliches gilt von der Flamme des Leuchtgases, sowie der Flamme unserer Kerzen und Lampen. Hier ist es der fein vertheilte, zur Weissgluth erhitzte Kohlenstoff, welcher in Folge der beim Verbrennungsprocesse eintretenden Zersetzung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe in kohlenstoffärmere und Kohlenstoff — z. B.: Aethylen: C^2H^4, in Sumpfgas: CH^4, und Kohlenstoff: C — sich als solcher abscheidet und so das Leuchten der Flamme hervorbringt. Bringt man daher in derartige Flammen einen kalten Gegenstand, so scheidet sich in Folge der dadurch bewirkten Temperaturerniedrigung an demselben fein vertheilter Kohlenstoff als Russ ab. Ein Gleiches findet in Gestalt des Russens oder Rauchens der Flamme statt, wenn der Zutritt des Sauerstoffs nur ein mangelhafter ist, mithin der abgeschiedene, weissglühende Kohlenstoff an dem äusseren Rande der Flamme nicht vollständig zu Kohlensäureanhydrid verbrennen kann, wie es daselbst bei normalem Luft-

zutritte durch die unmittelbare Berührung mit überschüssigem Sauerstoffe der Atmosphäre geschieht.

Entzündet man dagegen den Wasserstoff oder den Alkohol, so ist die Flamme eine nicht leuchtende, da in beiden Fällen die Verbrennungsproducte gasförmige, nämlich im ersteren Falle Wasserdampf, im letzteren Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf sind. Hält man jedoch in diese nicht leuchtenden Flammen einen Platindraht, welchen man zuvor in Kochsalzlösung getaucht hat, so werden dieselben sofort leuchtend, indem die sich verflüchtigenden Kochsalztheilchen darin zur Weissgluth erhitzt werden.

An jeder leuchtenden Flamme, gleichgültig ob dieselbe von Leuchtgas oder von einer Kerze gespeist wird, kann man drei Theile unterscheiden: einen inneren dunklen, nicht leuchtenden Kern *aa'* (Fig. 132), welcher unverbrannte Gase oder Dämpfe enthält; eine diesen Kern umgebende, stark leuchtende Hülle *efg*, in welcher durch den Sauerstoff der Atmosphäre eine Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt, hierdurch die Temperatur erhöht wird und in Folge dessen eine weitere Zersetzung der Gase und Dämpfe unter Abscheidung von glühendem Kohlenstoff stattfindet, endlich eine dritte, wenig leuchtende Hülle *bcd*, in der die vollständige Verbrennung des in *efg* ausgeschiedenen, dort zum Weissglühen erhitzten Kohlenstoffs, durch den von aussen ungehindert zutretenden Sauerstoff bewirkt wird. Die verschiedenen Theile einer leuchtenden Flamme müssen somit auch chemisch verschieden auf Körper einwirken, welche in dieselben gebracht werden. Bringt man einen sauerstoffhaltigen Körper an einem Platindrahte oder an einem Asbestfaden in den mittleren leuchtenden Theil *efg* der Flamme, so wird ihm durch die daselbst vorhandenen brennbaren, stark erhitzten Gase und den weissglühenden, fein vertheilten Kohlenstoff der Sauerstoff entzogen — er wird reducirt —. Führt man dagegen leicht oxydirbare Stoffe in die äussere, schwach leuchtende Hülle der Flamme ein, so werden dieselben durch die hohe Temperatur und den in reichlicher Menge vorhandenen Sauerstoff leicht mit diesem verbunden — sie werden oxydirt —.

Fig. 132.

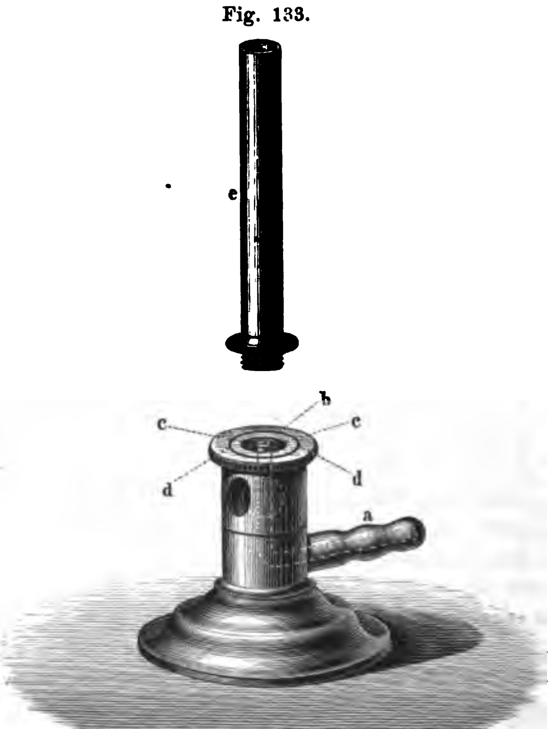


Jede leuchtende Gas- oder Kerzenflamme, sowie alle die Flammen, welche das Leuchten dem darin zur Weissgluth erhitzten, fein vertheilten Kohlenstoffe verdanken, lassen sich leicht in nicht leuchtende verwandeln. Führt man nämlich in den inneren, nicht leuchtenden Kern *aa'* einen Luftstrom ein, so kann sich kein glühender, das Leuchten bedingender Kohlenstoff ausscheiden, sondern derselbe wird sogleich durch den jetzt zur Genüge vorhandenen Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid oxydirt. Mit dieser Verminderung oder mit dieser Aufhebung des Leuchtens der Flamme findet gleichzeitig eine Erhöhung der Temperatur innerhalb derselben statt, indem die Verbrennung sich mit grösserer

Schnelligkeit und Intensität vollzieht. Zur Herstellung derartiger nicht leuchtender Gasflammen benutzt man in den Laboratorien die Bunsen'schen Brenner (Fig. 133).

Das Leuchtgas tritt aus dem kurzen, engen Rohre *b*, welches oben durch drei um einen Punkt sternförmig gruppirte Spalten geöffnet ist, aus und steigt von hieraus, gemischt mit Luft, welche durch die seitlich, einander gegenüber liegenden, kreisrunden Oeffnungen des Mantels *c* einströmt, in das aufzuschraubende Metallrohr *e*. Der Zutritt der Luft lässt sich meistentheils noch da-

Fig. 133.



durch nach Belieben reguliren, dass man den unteren Mantel *c* noch mit einem drehbaren, ebenfalls zwei seitliche Löcher von der gleichen Grösse wie die in *c*, enthaltenden Cylinder *d* umgiebt, mithin durch Drehung dieses äusseren Cylinders die Oeffnungen des inneren ganz oder theilweise schliessen und die Flamme so zu einer leuchtenden oder nicht leuchtenden machen kann.

Je nach der Regulirung des zutretenden Luftstromes kann man an einer derartigen Flamme (Fig. 134) zwei oder drei Theile unterscheiden: 1) den dunklen Kern $a'aaa'$, welcher unverbranntes mit Luft gemischtes Leuchtgas enthält; 2) den äusseren Mantel $a'ca'b$, von brennenden, mit Luft gemischten Gasen gebildet, und ferner, bei richtiger Regulirung des Luftstromes durch theilweisses Schliessen der Luftlöcher, noch 3) die leuchtende Spitze *aba*. In einer derartigen Flamme unterscheidet man

weiter je nach der chemischen Wirkung, welche in derselben auf hineingebrachte Körper ausgeübt wird, sechs Reactionsräume: 1) die **Flammenbasis** bei α mit der niedrigsten Temperatur; 2) den **Schmelzraum** mit der höchsten Temperatur bei β; 3) den **unteren Oxydationsraum** bei γ, in dem man besonders Körper, die leicht Sauerstoff aufnehmen, oxydiren kann; 4) den **oberen Oxydationsraum** bei ε, welcher am energischsten oxydirend wirkt; 5) den **unteren**, mässig reducirenden **Reductionsraum** bei δ; 6) den **oberen Reductionsraum** bei η, gebildet durch die leuchtende, durch theilweises Schliessen der Zuglöcher hervortretende Spitze *aab*, in welcher eine energisch reducirende Wirkung ausgeübt wird.

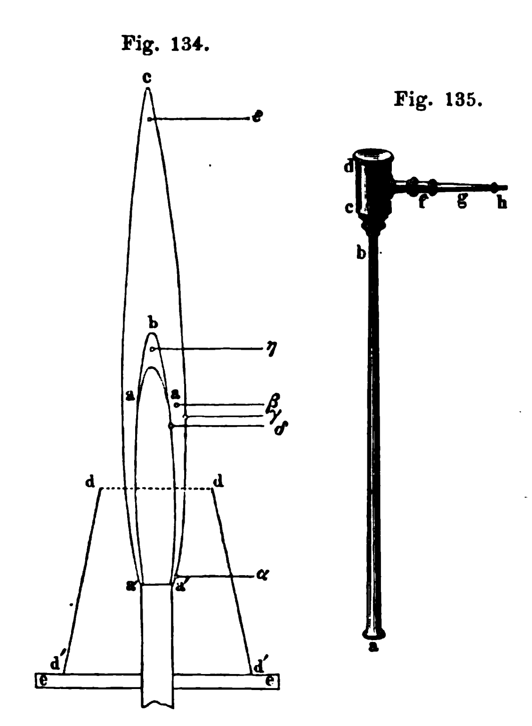


Fig. 134. Fig. 135.

Dasselbe, was bei dem Bunsen'schen Brenner durch directes Mischen von Leuchtgas mit Luft erreicht wird, lässt sich auch durch Einblasen eines starken Luftstromes mittelst des Löthrohres (Fig. 135) in den inneren dunklen Kern jeder leuchtenden Flamme erzielen. Die Flamme wird hierdurch seitlich abgelenkt und stark zugespitzt, so dass sich die hohe Temperatur, welche durch die intensivere Verbrennung hervorgebracht wird, auf einen kleinen Querschnitt concentrirt. Nach ihrer chemischen Wirkung unterscheidet man in der Löthrohrflamme zwei Theile: die innere Flammenzone bei *a* (Fig. 136) als die **reducirende**, indem hier durch die theilweise unverbrannten Gase den eingeführten Metalloxyden der Sauerstoff entzogen wird, und die äussere Zone bei *b* als die **oxydirende**. Im letzteren Theile werden die eingeführten Metalle durch den auf eine hohe Temperatur erhitzten, von der Seite her eintretenden freien Sauerstoff leicht oxydirt.


Fig. 136.



Die Färbung der Flamme ist eine verschiedene je nach der Natur der brennenden Gase und vor Allem je nach der Natur des Lichtes, welches die in der Flamme vorhandenen gasförmigen und festen Verbrennungsproducte im glühenden Zustande ausstrahlen. Bringt man daher an einem Platindrahte eine kleine Menge eines flüchtigen Metalls oder einer flüchtigen Metallverbindung in eine nicht leuchtende Flamme, so wird dadurch eine für jenes Metall charakteristische Flammenfärbung hervorgerufen. So färben z. B. Kaliumsalze die Flamme violett, Natriumsalze gelb, Lithiumsalze roth, Baryumsalze grün etc. Durch diese Eigenschaft wird es ermöglicht, das Vorhandensein dieser Substanzen zu erkennen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn es sich um die Anwesenheit nur eines solchen, die Flamme färbenden Körpers handelt; sind dagegen deren zwei oder mehrere neben einander vorhanden, so vermischen und verdecken sich die Einzelfärbungen gegenseitig. Betrachtet man aber in einem derartigen Falle die gefärbte Flamme durch ein Glasprisma, so lassen sich die verschiedenen Färbungen dennoch leicht neben einander erkennen, indem die Ablenkung, welche ein jeder Lichtstrahl vermöge der Brechung erleidet, für jede Farbe eine verschiedene ist. Auch das weisse Licht unserer Kerzen- und Gasflammen ist aus verschiedenfarbigen Lichtstrahlen zusammengesetzt, in die es beim Durchgange durch ein Glasprisma in Gestalt eines ununterbrochenen farbigen Bandes — Spectrums —, in dem man hauptsächlich die Farben: Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett unterscheiden kann, zerlegt wird. Jedes rein weisse Licht, hervorgerufen durch Glühen fester oder flüssiger Körper, giebt ein gleiches ununterbrochenes Spectrum (siehe die Spectraltafel). Betrachtet man dagegen eine Flamme, die durch die Dämpfe eines Metallsalzes gefärbt ist, durch ein solches Prisma, so zeigen die in derselben befindlichen glühenden Gase und Dämpfe kein zusammenhängendes Spectrum, sondern sie liefern ein unterbrochenes, aus einer grösseren oder geringeren Zahl isolirter heller Linien bestehendes Spectrum. Diese hellen, auf dunklem Grunde erscheinenden Linien treten für jedes Element an einer bestimmten Stelle und in einer stets constanten Anzahl auf, da sie Lichtstrahlen von ganz bestimmter Brechbarkeit entsprechen. Jene Linien können in Folge dessen zur Erkennung eines Stoffes dienen, indem dieselben nur durch diesen besonderen Körper und durch keinen anderen in der zu beobachtenden Weise erzeugt werden. So liefert z. B. die Natriumflamme stets nur eine gelbe Linie an einer ganz bestimmten Stelle (s. Nr. 5 der Spectraltafel); die Kaliumflamme (Nr. 4) deren zwei, wovon die eine an der Grenze von Indigo und Violett, die andere im äussersten Roth liegt; die Baryumflamme (Nr. 9) eine grössere Anzahl heller Linien in Grün etc.

Zur Beobachtung dieser Flammenspectra dient das Spectroskop (Fig. 137). Die Einrichtung eines derartigen Apparates ist folgende: In der Mitte des Apparates befindet sich ein grosses Flintglasprisma *P*, welches auf einem eisernen Gestelle befestigt ist. Das Rohr *A*, welches sich an demselben Stative be-

findet, ist auf der Seite, die der Lichtquelle zugekehrt ist, durch eine mit einem Spalte versehene Platte geschlossen. Das andere Ende desselben trägt eine Linse, deren Brennpunkt sich in der Richtung des Spaltes befindet. Bringt man in die Flamme, welche sich hinter der, ihrer Weite nach verstellbaren Spaltöffnung befindet, mittelst eines Platindrahtes eine kleine Menge des zu untersuchenden Körpers, so treten die Strahlen der gefärbten Flamme durch den Spalt in das Rohr *A* ein, werden durch die darin befindliche Linse concentrirt und fallen als Strahlenbündel auf das Prisma *P*, welches dieselben zerlegt und deren so entstandenes Spectrum durch Brechung in das Beobachtungsfernrohr *B* hineingelangen lässt, in dem es dann dem Auge in vergrösserter Gestalt sichtbar wird. Das Rohr *C* enthält an seinem äusseren Ende die photographische Abbildung einer Millimeterscala, welche von zwei Stanniolplatten so weit bedeckt wird, dass nur ein schmaler, die Theilstriche und die zugehörigen Zahlen tragender Streifen frei bleibt, der durch eine davor befindliche Leucht-


Fig. 137.



flamme erhellt wird. Diese Scala befindet sich im Brennpunkte einer, am anderen Ende desselben Rohres befindlichen Linse. Die Stellung dieses Rohres ist eine derartige gegen die Vorderfläche des Flintglasprismas, dass das Bild der Scala durch totale Reflexion in das Beobachtungsfernrohr *B* gelangt und in Folge dessen hier gleichzeitig mit dem Bilde des Spectrums an derselben Stelle gesehen wird. Die Stellung der Spectrallinien kann somit unmittelbar auf der Scala abgelesen werden.

Um bei den Beobachtungen fremdes Licht abzuhalten, deckt man über das Prisma und über die nach demselben zu liegenden Theile der Röhre ein schwarzes Tuch oder einen schwarzen Pappkasten.

Da jedes Element seine besonderen Spectrallinien besitzt, die mit keiner eines anderen Elementes zusammenfallen, so ist es mittelst dieser Methode der Analyse — Spectralanalyse — auch möglich, zwei oder mehrere Elemente neben einander zu erkennen, also auch Gemenge von

Verbindungen auf ihre Bestandtheile zu prüfen. Reicht die Temperatur eines Bunsen'schen Brenners zur Ueberführung des spectralanalytisch zu untersuchenden Körpers in Dampfform nicht aus, wie z. B. bei vielen Metallen, so lässt man elektrische Funken zwischen zwei Polspitzen, die aus dem zu prüfenden Körper bestehen, überspringen und bewirkt dadurch eine theilweise Verflüchtigung desselben. So hat man z. B. die Spectra des Goldes, des Silbers, des Platins, des Eisens etc. untersucht. In ähnlicher Weise hat man auch die Spectra gasförmiger Körper erzeugt, indem man sie im verdünnten Zustande in Glasröhren, sogenannte Geissler'sche Röhren, einschloss und durch dieselben elektrische Funken schlagen liess. Hierdurch werden die betreffenden Gase leuchtend und können alsdann durch den Spalt des Spectroskops betrachtet werden.

Durch die Methode der Spectralanalyse, welche seit dem Jahre 1859 durch die epochemachenden Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff in die Wissenschaft eingeführt ist, ist es ermöglicht, die geringsten Spuren einer Reihe von Stoffen mit Leichtigkeit und Sicherheit zu erkennen. Die Entdeckung der Elemente Cäsium, Rubidium, Indium und Thallium ist lediglich dieser Untersuchungsweise zu verdanken. Die hierbei erzielten Reactionen sind so empfindlich, dass sich durch dieselben noch $^1/_{3000000}$ eines Milligrammes eines Natriumsalzes und $^1/_{9000000}$ eines Milligrammes einer Lithionverbindung mit Sicherheit erkennen lässt, Ja es ist sogar durch die Methode der Spectralanalyse möglich geworden. Aufschlüsse über die chemische Natur der Sonne, der Fixsterne, der Kometen, der sogenannten Nebelflecken etc. in überraschender Weise zu erhalten.

Im Vorstehenden wurde erörtert, dass weissglühende feste und flüssige Körper ein Licht ausstrahlen, dessen Spectrum ununterbrochen, continuirlich ist, wogegen das von weissglühenden Gasen oder Dämpfen ausgehende Licht ein discontinuirliches, aus einzelnen hellen Bändern oder Linien bestehendes Spectrum liefert. Im Gegensatze hierzu liefert das Sonnenlicht ein farbiges Spectrum, welches von einer grossen Anzahl feiner, dunkler Linien unterbrochen ist, die immer auf gleiche Weise und genau an derselben Stelle auftreten — Fraunhofer'sche Linien —. Das Mondlicht und das Licht der Planeten, d. h. das reflectirte Sonnenlicht, zeigt genau dieselben Linien wie das Sonnenspectrum, dagegen treten in dem Spectrum der hellen Fixsterne dunkle Linien auf, die im Sonnenspectrum nicht vorhanden sind. Vergleicht man die hellen Linien, welche im Spectrum gewisser glühender Metalldämpfe auftreten, mit den dunklen Linien des Sonnenspectrums, so findet man, dass zwischen beiden eine genaue Uebereinstimmung, sowohl bezüglich der Lage, als auch bezüglich der Breite und der Intensität vorhanden ist. So fällt z. B. die gelbe Linie des Natriumspectrums genau mit der dunklen Linie D des Sonnenspectrums zusammen, ebenso zeigt sich an derselben Stelle, wo im Spectrum des Eisens eine helle Linie vorhanden ist (von denen 450 näher untersucht sind), im Sonnenspectrum eine dunkle Linie, und zwar um so schwärzer, je heller und glänzender die erstere ist. Diese Erscheinung findet nach den Untersuchungen von Kirchhoff in dem Umstande eine Erklärung, dass die

hellen Linien der Spectren glühender Gase und Dämpfe direct in dunkle Linien verwandelt werden, sobald sich hinter dem glühenden Gase oder Dampfe eine intensive Lichtquelle befindet, die an und für sich ein ununterbrochenes Spectrum liefert. Das Spectrum der Natriumflamme zeigt z. B. eine sehr charakteristische intensiv gelbe Linie, lässt man jedoch durch die Natriumflamme die Strahlen des Drummond'schen Kalklichtes auf das Prisma fallen, so erhält man ein farbiges Spectrum, in welchem an Stelle der gelben Linie jetzt eine dunkle Linie erscheint. Auf diese Weise lässt sich das Spectrum eines jeden glühenden Gases oder Dampfes umkehren, d. h. dessen helle Linien sich in dunkle Linien verwandeln. Diese Erscheinung findet in der Thatsache eine Erklärung, dass jedes glühende Gas diejenigen Lichtstrahlen zu absorbiren vermag, die es selbst aussendet. Die gelbe Natriumflamme hält von sämmtlichen, von einer intensiven Lichtquelle durch dieselbe hindurchfallenden Strahlen daher nur diejenigen zurück, welche die gleiche Wellenlänge und Brechbarkeit besitzen, wie die von dem glühenden Natriumdampfe ausgehenden, alle anderen Strahlen lässt sie unabsorbirt hindurch. In Folge dessen erscheint der helle Streifen des Natriumspectrums als ein dunkler Streifen in dem continuirlichen Spectrum der intensiven Lichtquelle. Ein Gasabsorptionsspectrum ist daher stets das umgekehrte Spectrum des Eigenlichtes (vergl. oben).

Das Auftreten der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum und die Uebereinstimmung derselben in der Lage, Breite und Intensität mit den hellen Linien der Spectren gewisser Metalle, kann nach den Beobachtungen Kirchhoff's nur dadurch eine Erklärung finden, dass diese Metalle im weissglühenden dampfförmigen Zustande in der Sonnenatmosphäre enthalten sind, durch die hindurch das weisse Licht des weissglühenden festen oder flüssigen Sonnenkörpers dringt. Die glühenden Dämpfe der Sonnenatmosphäre halten unter diesen Umständen alle die Lichtstrahlen des glühenden Sonnenkörpers zurück, welche dieselbe Wellenlänge und dieselbe Brechbarkeit besitzen wie die Strahlen, welche die Sonnenatmosphäre selbst ausgiebt. Das Sonnenspectrum wird daher an einigen Stellen eine Abschwächung, eine Absorption, erfahren, und in Folge dessen in diesen Theilen einen Schatten zeigen, der in den dunklen Fraunhofer'schen Linien zum Ausdruck kommt. Da von letzteren Linien einzelne mit den hellen Linien der Spectren des Wasserstoffs, Natriums, Calciums, Baryums, Magnesiums, Zinks, Titans, Kobalts, Nickels, Eisens, Chroms, Mangans, Aluminiums und Kupfers zusammenfallen, so muss man annehmen, dass die Dämpfe dieser Elemente in der Sonnenatmosphäre enthalten sind, und dass diese Elemente selbst Bestandtheile der Sonne sind.

Silicium, Si.

Atomgewicht 28, vierwerthig.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium ist im Jahre 1823 von Berzelius dargestellt worden; das krystallisirte lehrte erst Sainte-Claire Deville im Jahre 1854 bereiten. Die Eigenschaften desselben wurden von ihm und Wöhler näher untersucht.

Vorkommen. Das Silicium ist nächst dem Sauerstoffe das in grösster Menge auf der Erde vorkommende Element. Dasselbe findet sich nicht im

freien Zustande, sondern stets nur gebunden in der Natur vor. In Verbindung mit Sauerstoff bildet das Silicium das Kieselsäureanhydrid — Quarz, Bergkrystall, Feuerstein, Sand etc. —, welches in Verbindung mit Metalloxyden eine Reihe von Salzen liefert, die man als Silicate bezeichnet, und die als solche einen Hauptbestandtheil der meisten Gesteinsmassen und der Ackererde ausmachen.

Das Silicium ist in zwei allotropen Modificationen bekannt: als amorphes und als krystallisirtes Silicium.

Darstellung. Im amorphen Zustande wird das Silicium erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Kieselfluorkalium mit Kalium und Auskochen der erkalteten Masse mit Wasser oder verdünnter Salzsäure:

K^2SiF^6	+	4 K	=	6 KF	+	Si
Kieselfluorkalium		Kalium		Fluorkalium		Silicium

Im krystallisirten Zustande lässt sich dasselbe gewinnen, wenn man Aluminium mit der 20- bis 40fachen Menge von Kieselfluorkalium schmilzt oder wenn man 30 Thle. Kieselfluornatrium mit 8 Thln. Natrium und 40 Thln. Zink in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt. In beiden Fällen wird schliesslich der erkaltete Regulus mit Salzsäure behandelt, wodurch die Beimengungen gelöst werden, während das krystallisirte Silicium ungelöst bleibt.

Eigenschaften. Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver, welches an der Luft erhitzt, theilweise zu Kieselsäureanhydrid verbrennt. Bei Luftabschluss geglüht, wird dasselbe dichter und verliert dadurch seine Entzündlichkeit. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure greifen das amorphe Silicium nicht an, dagegen wird es von Flusssäure und von ätzenden Alkalien gelöst.

Das krystallisirte Silicium bildet schwarze, glänzende Octaëder oder sechsseitige, graphitartige Blättchen vom specifischen Gewichte 2,49. Dasselbe ist sehr spröde und von beträchtlicher Härte. An der Luft oder im Sauerstoffe geglüht, erleidet das krystallisirte Silicium keine Veränderung. Von Säuren wird es nur durch ein Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure angegriffen; heisse concentrirte Kali- oder Natronlauge löst es dagegen unter Wasserstoffentwickelung auf. Im Chlorstrome erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium.

Verbindungen des Siliciums.

Siliciumwasserstoff: SiH^4. Farbloses, im reinen Zustande nicht selbstentzündliches Gas. Mit Wasserstoff verdünnt oder gelinde erwärmt, verbrennt der Siliciumwasserstoff zu Kieselsäureanhydrid und Wasser. Mit Wasserstoff gemengt, wird das Gas durch Uebergiessen von Siliciummagnesium mit Salzsäure erhalten.

Chlorsilicium: $SiCl^4$, — farblose, bei 59° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,52. — Bromsilicium: $SiBr^4$, — farblose, bei 154° siedende, bei —13° erstarrende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,81; — Jodsilicium: SiJ^4, farblose Octaëder, welche bei 120° schmelzen und bei 290° sieden, werden gebildet durch Erhitzen von Silicium in dem Dampfe der betreffenden Halogene. Die ersteren beiden Verbindungen lassen sich auch darstellen durch Glühen eines innigen Gemisches aus fein vertheilter Kieselsäure und Kohle im Chlor- oder Bromstrome.

Von Verbindungen des Siliciums mit Chlor, Brom und Jod sind ferner dargestellt: $SiCl^3Br$: Siliciumchlorobromid; $SiBr^3J$: Siliciumbromojodid;

Si^2Cl^6: Siliciumhexachlorid; Si^2Br^6: Siliciumhexabromid; Si^2J^6: Siliciumhexajodid; $SiHCl^3$: Siliciumchloroform; $SiHBr^3$: Siliciumbromoform; $SiHJ^3$: Siliciumjodoform; Si^2OCl^6: Siliciumoxychlorid.

Fluorsilicium: SiF^4. Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Theilen Sand (Kieselsäureanhydrid) und Flussspath mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{2CaF^2} + \underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Fluorsilicium}}{SiF^4} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{2CaSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Farbloses, an der Luft rauchendes, stechend riechendes Gas, welches durch hohen Druck und niedere Temperatur zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann. Bei — 102° C. verwandelt es sich in eine feste, amorphe Masse.

Kieselfluorwasserstoffsäure oder Silicofluorwasserstoff: $H^2SiF^6 = SiF^4 + 2HF$. *Acidum silicofluoratum, Acidum hydrosilicofluoratum.*

Leitet man Fluorsilicium in Wasser, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure ab und Kieselfluorwasserstoff geht in Lösung:

$$\underset{\text{Fluorsilicium}}{3SiF^4} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Kieselfluorwasserstoff}}{2H^2SiF^6} + \underset{\text{Kieselsäure}}{H^2SiO^3}$$

Um bei der Darstellung dieser Säure das Verstopfen des Gasleitungsrohres zu verhüten, lässt man letzteres unter etwas Quecksilber ausmünden. Die nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Kieselsäure erhaltene Lösung von Kieselfluorwasserstoff lässt sich durch Verdunsten nur bis zu einer bestimmten Concentration bringen. Ist diese erreicht, so zerfällt der Kieselfluorwasserstoff in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine zweibasische Säure, deren Salze Silicofluoride genannt werden. Mit Chlorbaryum liefert sie ein in Wasser sehr schwer lösliches Kieselfluorbaryum: $BaSiF^6$, mit Kalisalzen schwer lösliches Kieselfluorkalium: K^2SiF^6. Die Kieselfluorwasserstoffsäure findet in Folge dessen bisweilen Anwendung zum qualitativen und quantitativen Nachweise dieser Verbindungen.

Die Silicofluoride liefern beim Glühen Fluorsilicium, während Fluormetall als Rückstand verbleibt. Dieses Verhalten dient zu ihrer Erkennung.

Specifisches Gewicht von wässeriger Kieselfluorwasserstoffsäure bei 17,5° C. nach Stolba:

Procente . . .	1	2	3	4	5	10	15	20
spec. Gew. . .	1,008	1,0161	1,0242	1,0324	1,0407	1,0834	1,1281	1,1748

Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd: SiO^2.

(Kieselerde.)

Wie bereits erwähnt, findet sich das Kieselsäureanhydrid im Mineralreiche in ausserordentlicher Verbreitung. Dasselbe gilt auch vom Pflanzenreiche, indem die Asche wohl von allen Pflanzen grössere oder geringere Mengen von Kieselsäureanhydrid oder von kieselsauren Salzen enthält. Besonders reich daran sind die Halme der Gräser, das Bambusrohr, das spanische Rohr, die Schachtelhalme etc. In dem Thierreiche kommt die Kieselerde in dem Panzer verschiedener Infusorienarten vor. Die bei Berlin und in der Lüneburger Haide in grossen Mengen sich findende Infusorienerde oder der Kieselguhr ist

nur als Rückstand der Verwesung dieser Thiere zu betrachten. Auch in den Federn der Vögel, den Schuppen der Schmetterlinge, sowie in den Haaren der Menschen und Thiere findet sich Kieselerde in beträchtlicher Menge.

Das Kieselsäureanhydrid findet sich in der Natur in drei verschiedenen Modificationen: 1) in der Form des Quarzes, 2) in der des Tridymits, beide krystallisirt, 3) im amorphen Zustande.

Die Hauptform, in der das krystallisirte Kieselsäureanhydrid vorkommt, ist die des Quarzes, dessen reinste Art als Bergkrystall in durchsichtigen, gewöhnlich farblosen Krystallen des hexagonalen Systems — als sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide zugespitzt — sich findet. Derselbe hat ein specifisches Gewicht von 2,6, besitzt eine bedeutende Härte und ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar. Geglüht, vermindert sich das specifische Gewicht des Quarzes auf 2,3, indem derselbe in die Form des Tridymits übergeht. Von Lösungsmitteln wird der Quarz nur von Flusssäure und auch von dieser nur ziemlich langsam angegriffen. Heisse Kalilauge übt auf das Pulver des Quarzes nur eine geringe Einwirkung aus. Durch kleine Beimengungen ist der Bergkrystall bisweilen gefärbt und führt dann verschiedene Namen: gelb Citrin; braun Rauchtopas; schwarz Morion. Der violett gefärbte Quarz führt den Namen Amethyst; andere Arten bezeichnet man nach ihrer Farbe als Rosenquarz, Milchquarz, Siderit (blau), Prasem (grün), Aventurin (gelb, roth, braun) etc. Im körnig-krystallinischen Zustande tritt der Quarz auf als gemeiner Quarz, welcher einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gesteine, namentlich des Granits, Syenits und Gneises, ferner mehr oder minder verunreinigt, des Quarzsandes, Sandsteines, Gerölles etc. ausmacht. Die sogenannten Rheinkiesel sind abgerundete Trümmer von Bergkrystall.

Als Tridymit (Asmanit) findet sich das Kieselsäureanhydrid in hexagonalen Tafeln, welche jedoch fast stets als Zwillinge und noch häufiger als Drillinge ausgebildet sind; daher die Bezeichnung Tridymit. Das specifische Gewicht dieser Form des Kieselsäureanhydrids beträgt nur 2,3. Die Härte desselben ist die gleiche, wie die des Quarzes. In Flusssäure, sowie in einer kochend gesättigten Lösung von Natriumcarbonat löst sich der Tridymit, in letzterer zum Unterschiede von dem Quarze, vollständig auf.

Das amorphe Kieselsäureanhydrid bildet, wenn es durch Glühen der gereinigten gallertartigen Kieselsäure bereitet ist (s. Abscheidnng der Kieselsäure), ein weisses, fein vertheiltes, amorphes Pulver vom specif. Gew. 2,2. Durch starkes Glühen wird es in Tridymit vom specif. Gew. 2,3 verwandelt. In Flusssäure, sowie in den Lösungen von Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien ist das amorphe Kieselsäureanhydrid, wenn es nicht zu stark geglüht ist, beim Kochen vollständig löslich.

Aus amorphem Kieselsäureanhydrid bestehen im Wesentlichen auch die als Polirschiefer, Tripel, Kieselguhr, Bergmehl etc. bezeichneten Materialien, die sich mehr oder minder nur aus den Kieselpanzern von Diatomeen zusammensetzen.

Kieselsäuren.

(Wasserhaltige Kieselerde.)

Wasserhaltige Kieselerde findet sich in der Natur als ein Bestandtheil fast aller Mineralquellen, besonders der heissen Quellen vulcanischer Gegenden. Ebenso sind eine Reihe von Mineralien, welche im Wesentlichen aus Kiesel-

erde bestehen und beim Glühen Wasser in wechselnden Mengen abgeben, als wasserhaltige Kieselerde (Polykieselsäuren) zu betrachten. So z. B.: der Hyalith, der Opal, der Hydrophan, der Jaspis, der Feuerstein, der Achat, der Chalcedon, der Chrysopras, der Carneol, der Kieselsinter etc. Einzelne dieser Mineralien, wie der Chalcedon und der Achat, enthalten jedoch neben wasserhaltiger, amorpher Kieselsäure noch krystallinisches Kieselsäureanhydrid (Quarz, Tridymit).

Orthokieselsäure: $Si(OH)^4$. Diese Säure ist im reinen Zustande nicht bekannt. Giesst man in überschüssige verdünnte Salzsäure eine ebenfalls verdünnte Lösung von kieselsaurem Natrium (Wasserglas), so entsteht kein Niederschlag. Bringt man alsdann die klare Flüssigkeit in einen Dialysator und lässt denselben unter Erneuerung des äusseren Wassers so lange in Thätigkeit, bis in letzterem keine Chlorverbindungen mehr nachweisbar sind, so bleibt in dem Dialysator eine wässerige Lösung von reiner Kieselsäure zurück, welche wahrscheinlich der normalen oder Orthokieselsäure: $H^4SiO^4 = Si(OH)^4$ entspricht. Diese Lösung lässt sich durch Eindampfen concentriren, erstarrt aber schliesslich zu einer Gallerte. Letzteres findet auch in der verdünnten Lösung auf Zusatz von Salzlösungen oder durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid statt. Von Salzen der Orthokieselsäure — Orthosilicaten — sind bekannt: der Olivin: Mg^2SiO^4, der Zirkon: $ZrSiO^4$, der Phenakit: Be^2SiO^4 und andere mehr.

Metakieselsäure: $H^2SiO^3 = H^4SiO^4 - H^2O$. Versetzt man die Lösung eines kieselsauren Alkalis unter Umrühren mit Salzsäure, so scheidet sich die Kieselsäure als eine Gallerte ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung H^2SiO^3 hat. Auch der Gallerte, welche aus der mittelst Dialyse bereiteten, löslichen Kieselsäure durch längeres Kochen oder durch Zusatz von Salzen abgeschieden wird, scheint dieselbe Formel zuzukommen. Die Salze der Metakieselsäure werden als Metasilicate bezeichnet; zu ihnen gehören z. B. der Wollastonit: $CaSiO^3$, der Enstatit: $MgSiO^3$, die Pyroxene: $\overset{II}{M}SiO^3$, wo $\overset{II}{M}$ durch Calcium, Magnesium und Eisen ersetzt ist.

Geglüht liefern die Ortho- und Metakieselsäure Kieselsäureanhydrid.

Polykieselsäuren: $xH^4SiO^4 - yH^2O$. Bei den Untersuchungen der in der Natur in ausserordentlicher Verbreitung und Mannigfaltigkeit vorkommenden kieselsauren Salze — natürlichen Silicate — hat sich herausgestellt, dass nur ein verschwindend kleiner Theil derselben sich von der Ortho- und Metakieselsäure ableitet, die Mehrzahl dagegen in naher Beziehung steht zu einer Reihe von anhydrischen Säuren, welche aus zwei oder mehreren Molecülen Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser entstanden sind. Diese Kieselsäuren, denen man die allgemeine Formel $xH^4SiO^4 - yH^2O$, wo x und y sehr verschiedene Zahlen sein können, ertheilen kann, und welche man nur in ihren Salzen, nicht aber im reinen, freien Zustande kennt, bezeichnet man als Polykieselsäuren, deren Salze als Polysilicate. Solche Säuren sind z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} H^6Si^2O^7 \\ H^4Si^2O^6 \\ H^2Si^2O^5 \end{array}\right\} \text{Dikieselsäuren} \begin{array}{l} = 2H^4SiO^4 - H^2O \\ = 2H^4SiO^4 - 2H^2O \\ = 2H^4SiO^4 - 3H^2O \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} H^8Si^3O^{10} \\ H^4Si^3O^8 \\ H^2Si^3O^7 \end{array}\right\} \text{Trikieselsäuren} \begin{array}{l} = 3H^4SiO^4 - 2H^2O \\ = 3H^4SiO^4 - 4H^2O \\ = 3H^4SiO^4 - 5H^2O \end{array}$$

etc.

Je nach der Anzahl der in dem Molecüle jener anhydrischen Kieselsäuren befindlichen Siliciumatome bezeichnet man dieselben als Di-, Tri-, Tetrakieselsäuren und die davon abgeleiteten Salze als Di-, Tri-, Tetrasilicate.

In allen diesen Verbindungen sind die Siliciumatome nicht direct an einander gebunden, sondern durch Sauerstoffatome zusammengehalten. Z. B. Dikieselsäuren:

$$\begin{array}{ccc}
(HO)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 & (HO)_2Si(O)_2Si(OH)_2 & O{=}Si(OH){-}O{-}Si(OH){=}O \\
H^6Si^2O^7 & H^4Si^2O^6 & H^2Si^2O^5
\end{array}$$

Die meisten der natürlichen Silicate sind als Salze dieser Polykieselsäuren aufzufassen, in welchen Wasserstoffatome der letzteren durch Metall ersetzt sind.

Erkennung. Die Kieselsäure wird leicht erkannt durch ihre Unlöslichkeit in der Phosphorsalzperle. Zum Nachweise derselben bringt man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz am Platindrahte in eine Phosphorsalzperle und erhitzt dieselbe vor dem Löthrohre. Löst sich die ganze Masse in der glühenden Perle klar auf, so ist keine Kieselsäure vorhanden, wogegen bei Anwesenheit der letzteren die Perle ungelöste, in der glühenden Masse rotirende Theilchen — Kieselsäureskelett — enthält. Auf diese Weise wird Kieselerde gefunden, gleichgültig ob sie im freien oder im gebundenen Zustande vorhanden ist. Ist in der zu prüfenden Substanz jedoch Fluor vorhanden, so kann die Kieselsäure erst dann gefunden werden, wenn sie zuvor von dem Fluor getrennt worden ist. Dies geschieht, indem man die betreffende Substanz mit der vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in einem Platintiegel schmilzt, die geschmolzene Masse mit heissem Wasser aufweicht und zur Abscheidung der Kieselsäure mit etwas Ammoniumcarbonat digerirt. Der Niederschlag (*A*) enthält die Kieselsäure, das Filtrat (*B*) dagegen das Fluor als Fluornatrium. Ersteren (*A*) dampft man, nachdem er mit Wasser genügend ausgewaschen worden ist, zur weiteren Ermittelung der darin vorhandenen Kieselsäure mit Salzsäure im Wasserbade zur vollständigen Trockne ein, lässt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure durchfeuchtet einige Zeit ($^1/_4$ Stunde) stehen — um basische Verbindungen des Eisens, Aluminiums etc., welche durch das Eindampfen vielleicht erzeugt sind, wieder löslich zu machen — und zieht endlich mit Wasser aus. Bleibt alsdann ein weisses Pulver ungelöst, welches das oben angegebene Verhalten in der Phosphorsalzperle zeigt, so ist die Anwesenheit der Kieselsäure dargethan.

Da man das Fluor neben Kieselsäure ebenfalls nicht in der früher beschriebenen Weise (s. S. 260) entdecken kann, weil es bei der Behandlung mit Schwefelsäure mit dem Silicium gasförmiges Fluorsilicium liefert, so benutzt man in diesem Falle das obige Filtrat *B*, indem man dasselbe entweder zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann, wie früher angegeben, auf Fluor prüft, oder indem man dasselbe nahezu mit Essigsäure neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt. Der hierdurch entstehende, das Fluor als Fluorcalcium enthaltende Niederschlag ist alsdann nach dem Abfiltriren und Auswaschen auf Fluor zu prüfen.

Analyse kieselsaurer Verbindungen; Aufschliessen von Silicaten.

Die Trennung der Kieselsäure von den Basen, mit denen sie zu künstlichen oder natürlichen Silicaten vereinigt ist, kann je nach der Natur und der Menge derselben in verschiedener Weise geschehen. Bei allen Silicaten ist es jedoch behufs einer vollständigen Zerlegung — Aufschliessung — erforderlich, dass sie auf das Feinste pulverisirt oder besser zuvor gebeutelt oder geschlämmt worden sind.

a. Ein Theil der wasserhaltigen Silicate — Zeolithe —, sowie die meisten Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Behufe erwärmt man das fein gepulverte Silicat mit concentrirter Salzsäure so lange im Wasserbade, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die erdige Beschaffenheit also verschwunden und nur gallertartige Kieselsäure vorhanden ist:

$MgSiO^3$	+	$2HCl$	=	$MgCl^2$	+	H^2SiO^3
Kieselsaures Magnesium		Chlorwasserstoff		Chlormagnesium		Kieselsäure

Man dampft dann zur Ueberführung der theilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure im Wasserbade unter Umrühren zur staubigen Trockne ein, befeuchtet den Rückstand gleichmässig mit concentrirter Salzsäure — um basische Verbindungen wieder zu lösen —, lässt $^1/_4$ Stunde stehen und nimmt dann die Masse mit warmem Wasser auf. Die Kieselsäure bleibt als weisses Pulver ungelöst, kann also abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen und Glühen im Gebläse, als SiO^2 gewogen werden. Die betreffenden Basen befinden sich als Chloride in Lösung und können aus dem Filtrate weiter qualitativ oder quantitativ bestimmt werden.

Bei bleihaltigen Silicaten ist die Anwendung der Salpetersäure an Stelle der Salzsäure vorzuziehen.

b. Die durch Säuren nur unvollkommen oder gar nicht aufschliessbaren Silicate werden gewöhnlich durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zerlegt. Zu diesem Behufe mischt man das Silicat im fein vertheilten Zustande in einem Platintiegel vermittelst eines dünnen, abgerundeten Glasstabes mit dem vierfachen Gewichte wasserfreien Natriumcarbonats, oder besser mit je 2 Thln. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, erhitzt dann die Masse im bedeckten Tiegel, indem man die Temperatur allmälig bis zum ruhigen Schmelzen steigert, und erhält schliesslich die Masse 10 bis 15 Minuten lang im Fluss:

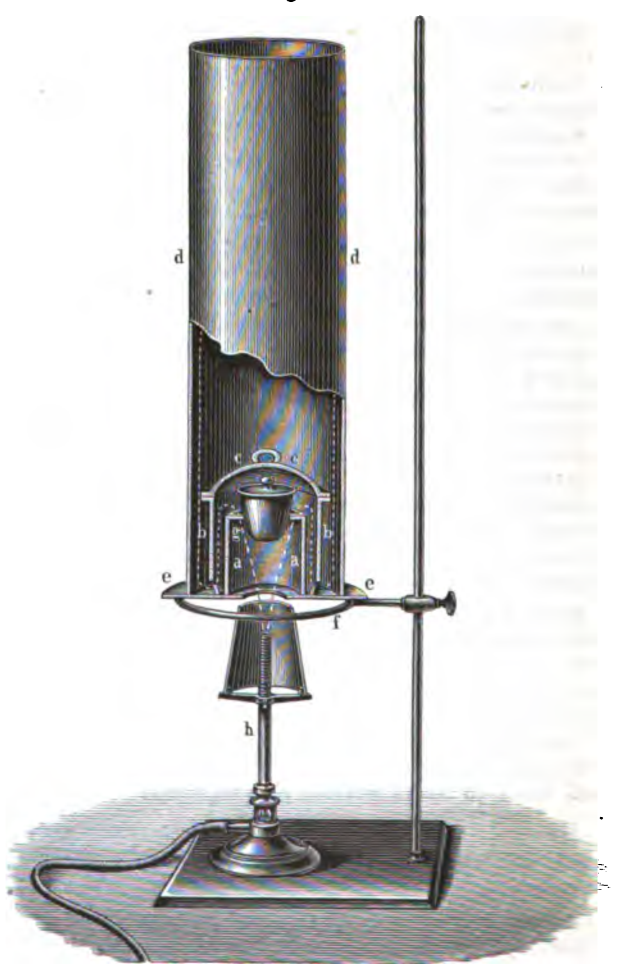
$\overset{II}{M}SiO^3$	+	Na^2CO^3	=	Na^2SiO^3	+	$\overset{II}{M}CO^3$
Silicat		Natriumcarbonat		Natriumsilicat		Metallcarbonat

Die erkaltete Schmelze bringt man alsdann mit dem Tiegel in ein geräumiges Becherglas, übergiesst dieselbe mit heissem Wasser, digerirt so lange, bis Alles gleichmässig aufgeweicht ist und fügt dann erst vorsichtig — mit aufgelegtem Uhrglase — Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Die so erhaltene Flüssigkeit, in der kein unzersetztes Gesteinpulver mehr zu bemerken sein darf, ist alsdann, wie oben unter *a.* erörtert, einzudampfen und die Kieselsäure daraus abzuscheiden.

c. Enthält das zu untersuchende Silicat Alkalien, so schliesst man behufs deren Auffindung eine besondere Probe durch Glühen mit Baryumcarbonat oder

Calciumcarbonat auf, oder man bedient sich zur Aufschliessung der Flusssäure oder des Fluorammoniums. Soll hierzu Baryum- oder Calciumcarbonat benutzt werden, so mischt man die zu untersuchende Substanz innig mit dem sechsfachen Gewichte davon und erhitzt das Gemenge im Platintiegel eine halbe Stunde lang mittelst des Gebläses oder mittelst eines Hempel'schen Glühofens, Fig. 138, digerirt alsdann die zusammengesinterte, möglichst mit einem

Fig. 138.



Glasstabe zerkleinerte Masse mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat und freiem Ammoniak, verdampft die Mischung im Wasserbade zur Trockne und wiederholt die Digestion mit denselben Reagentien und das Eindampfen noch einige Male. Zieht man schliesslich die Masse mit Wasser aus, so gehen nur die Alkalien als Carbonate in Lösung und können im Filtrate weiter bestimmt werden.

Soll die Bestimmung der Alkalien jedoch eine quantitative sein, so ist es besser, das Silicat mit Flusssäure oder Fluorammonium aufzuschliessen, da der Kalk und der Baryt immer etwas Alkali zurückhält.

d. Zur Zerlegung mit Flusssäure übergiesst man das Silicat in einer Platinschale mit einem Gemische gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser, fügt reine concentrirte Flusssäure zu und erwärmt, unter Umrühren mit einem Platinspatel, im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so lässt man erkalten und fügt von Neuem Flusssäure zu, bis sich alles löst. Hierauf erhitzt man stärker, um die Schwefelsäure möglichst vollständig zu verjagen. Die auf diese Weise von Kieselsäure befreiten Basen sind alsdann weiter zu trennen. Die Silicate werden zunächst durch die Flusssäure in Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt und diese alsdann durch die Schwefelsäure unter Verflüchtigung von Fluorsilicium weiter zerlegt.:

$$\overset{II}{M}SiO^3 + 6HF = \overset{II}{M}SiF^6 + 3H^2O,$$
$$\overset{II}{M}SiF^6 + H^2SO^4 = \overset{II}{M}SO^4 + SiF^4 + 2HF$$

e. Bequemer als mit Flusssäure ist das Aufschliessen der Silicate mit Fluorammonium, welches im Handel in vollständiger Reinheit — Prüfung auf seine Flüchtigkeit — und in beliebiger Menge zu haben ist. Man mengt zu diesem Behufe in einer Platinschale das feine Silicatpulver mit der achtfachen Menge Fluorammonium, fügt einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmässigen Brei zu verwandeln und erwärmt im Wasserbade. Ist die Masse wieder trocken geworden, so wird sie vorsichtig auf directer Flamme bis zur dunklen Rothgluth erhitzt und darin so lange erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die als Fluorverbindungen zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch concentrirte Schwefelsäure zu zerlegen und letztere schliesslich durch Abdampfen auf directer Flamme möglichst wieder zu verjagen:

$$\overset{II}{M}SiO^3 + 6NH^4F = \overset{II}{M}F^2 + SiF^4 + 6NH^3 + 3H^2O$$

$\overset{II}{M}SiO^3$	+	$6NH^4F$	=	$\overset{II}{M}F^2$	+	SiF^4	+	$6NH^3$	+	$3H^2O$
Silicat		Fluorammonium		Fluormetall		Fluorsilicium		Ammoniak		Wasser

---

Schwefelsilicium: SiS^2. Weisse, asbestartige, leicht durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure zerfallende Nadeln, welche durch Erhitzen von amorphem Silicium im Schwefeldampfe erhalten werden.

Siliciumstickstoff: Si^2N^3, entsteht als ein weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver beim heftigen Glühen von Silicium in Stickstoff.

Gruppe des Zinns.

Diese Gruppe wird von vier vierwerthigen Elementen gebildet, welche dem Kohlenstoff und besonders dem Silicium in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, nämlich dem Zinn: Sn, dem Titan: Ti, dem Zirkonium: Zr, und dem Thorium: Th. Das Zinn liefert auch einige Verbindungen — Oxydulverbindungen —, in denen es nur zweiwerthig auftritt.

Zinn, Sn.

Atomgewicht 117,5; zwei- und vierwerthig.

Geschichtliches. Das Zinn, *Stannum*, soll bereits den ältesten Völkern bekannt gewesen sein, da schon die Phönizier dasselbe aus England holten; das Metall selbst dürfte jedoch im Alterthume wohl häufig mit dem Blei verwechselt worden sein.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur nur in spärlicher Verbreitung, und zwar meist gebunden an Sauerstoff. In letzterer Gestalt kommt das Zinn als Zinnstein: SnO^2, vor — Cornwallis (England), Banca, Malacca, Biliton (Ostindien), Peru, Australien, Altenberg (Erzgebirge) —, seltener findet es sich in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies: SnS^2. Im gediegenen Zustande findet sich das Zinn, legirt mit etwas Blei, nur höchst selten im Goldsande Sibiriens vor.

Gewinnung. Die Gewinnung des Zinns aus dem Stromzinn oder Seifenzinn, einem sehr reinen Zinnsteine, geschieht durch einfache Reduction desselben mit Kohle und Zuschlag in einem Schachtofen. Die rohen oxydischen Zinnerze dagegen, welche meistens sehr viel Gangart beigemengt enthalten, werden zunächst durch Pochen zerkleinert, dann durch Schlämmen auf sogenannten Stossherden von leichteren Gesteinen befreit und schliesslich geröstet, um beigemengte Schwefel- und Arsenverbindungen zu entfernen. Nachdem die Erze dann nochmals geschlämmt worden sind, werden sie schichtenweise mit Kohle und Zuschlag — Schlacken und anderem leicht schmelzbarem Materiale — in Schachtöfen gebracht und hier bei möglichst niederer Temperatur reducirt, um das Eisen als Oxyd in die Schlacke überzuführen. Das so gewonnene Zinn wird schliesslich durch Ausschmelzen bei möglichst niederer Temperatur

— Aussaigern — von dem in kleiner Menge beigemengten Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon befreit.

In Cornwallis wird der wiederholt geröstete und geschlämmte Zinnstein, nach Zusatz von etwas Anthracitklein, in Flammenöfen mit vertiefter Herdsohle unter öfterem Umrühren erhitzt und schliesslich das ausgeschmolzene Metall nebst der Schlacke in Gefässe abgelassen. Das unter der Schlacke sich ansammelnde Zinn wird hierauf in eisernen Formen zu Barren gegossen.

Völlig reines Zinn ist nur aus Zinnoxyd oder aus Metazinnsäure durch Reduction mit Kohle in mit Kohle ausgefütterten Tiegeln zu erhalten.

Das reinste Zinn des Handels ist das ostindische Zinn (Banca-, Malacca-, Bilitonzinn), welches nur Spuren von Verunreinigungen enthält. Diesem reiht sich dann das englische Kornzinn (*grain-tin*) mit $^1/_{10}$ Proc. fremden Beimengungen an. Weniger rein ist englisches Blockzinn und namentlich das böhmische und sächsische Zinn.

Eigenschaften. Das Zinn ist ein silberweisses, stark glänzendes weiches, dehnbares Metall, welches sich zu dünnen Blättern — Zinnfolie, Stanniol — walzen und ausschlagen lässt. Es schmilzt bei 228° und hat ein specifisches Gewicht von 7,29 (Wasser = 1). Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Zinn an der Luft nicht, oberflächlich dagegen beim Schmelzen, vollständig bei Weissgluth. Bei letzterer Temperatur verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Zinnoxyd: SnO^2 (Zinnasche). Bei 200° ist das Zinn so spröde, dass es gepulvert werden kann. Geschmolzen und erkaltet, erstarrt das Zinn in Krystallen des quadratischen Systems; dieselben werden sichtbar, wenn man die Oberfläche des Metalls mit Salzsäure anätzt — *Moirée métallique* —. Auch das Geräusch, welches man beim Biegen einer Zinnstange wahrnimmt — Zinngeschrei — ist nur auf die innere krystallinische Beschaffenheit desselben zurückzuführen.

Heisse Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwickelung als Zinnchlorür: $SnCl^2$, starkes überschüssiges Königswasser als Zinnchlorid: $SnCl^4$, auf. Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Metall zu Metazinnsäure, ohne es zu lösen. Kalte verdünnte Salpetersäure dagegen löst das Zinn ohne Gasentwickelung als salpetersaures Zinnoxydul unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammonium. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Zinn unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid als schwefelsaures Zinnoxydul: $SnSO^4$, gelöst. Auch concentrirte Kalilauge wirkt beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von zinnsaurem Kalium lösend auf das Metall ein.

Eine eigenthümliche Veränderung erleidet das Zinn, wenn es einer sehr niedrigen Temperatur (— 40° C.) ausgesetzt, oder sehr lange Zeit ruhig aufbewahrt wird. Es zerfällt dann in ein graues, körnig-krystallinisches Pulver vom specifischen Gewichte 5,8. Durch Schmelzen kann letzteres wieder in gewöhnliches Zinn verwandelt werden.

Erkennung. Behufs näherer Charakterisirung führt man das Zinn am geeignetsten in Zinnchlorür: $SnCl^2$, über, indem man das Metall

in erwärmter Salzsäure löst. Verbindungen des Zinns sind zunächst durch Schmelzen im Porcellantiegel mit überschüssigem Cyankalium in das Metall überzuführen.

Schwefelwasserstoff fällt aus Zinnchlorürlösung schwarzbraunes Zinnsulfür: SnS, unlöslich in farblosem Schwefelammonium, löslich in gelbem (Zweifach-) Schwefelammonium als Zinnsulfid-Schwefelammonium: $SnS^2 + (NH^4)^2S$:

$$SnS + (NH^4)^2S^2 = [SnS^2 + (NH^4)^2S]$$

Zinnsulfür, Zweifach-Schwefelammonium, Zinnsulfid-Schwefelammonium

Säuren fällen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid: SnS^2:

$$[SnS^2 + (NH^4)^2S] + 2HCl = SnS^2 + 2NH^4Cl + H^2S$$

Zinnsulfid-Schwefelammonium, Chlorwasserstoff, Zinnsulfid, Chlorammonium, Schwefelwasserstoff

Kocht man eine Lösung von Zinnchlorür mit etwas Salpetersäure oder mit etwas Kaliumchlorat und versetzt sie dann mit Schwefelwasserstoff, so entsteht ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid: SnS^2, welcher in farblosem Schwefelammonium als Zinnsulfid-Schwefelammonium löslich ist.

Metallisches Zink scheidet aus Zinnchlorür- oder Zinnchloridlösungen bei Gegenwart von Salzsäure graues metallisches Zinn ab, welches nach dem Auswaschen, von Salzsäure wieder gelöst wird. Nimmt man diesen Versuch in einem Platinschälchen vor, so überzieht sich dasselbe mit einer grauen Metallschicht, während das Antimon (s. dort) unter diesen Bedingungen einen schwarzen, in Salzsäure unlöslichen Ueberzug liefert.

Aus Quecksilberchloridlösung scheidet das Zinnchlorür, indem es sich in Zinnchlorid verwandelt, weisses Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2 (Calomel), ab, welches durch überschüssiges Zinnchlorür in graues Metall übergeführt wird:

$$SnCl^2 + 2HgCl^2 = SnCl^4 + Hg^2Cl^2$$

Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorür

$$Hg^2Cl^2 + SnCl^2 = SnCl^4 + 2Hg$$

Quecksilberchlorür, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Quecksilber

Aus verdünnter Goldlösung scheidet Zinnchlorür einen purpurrothen bis braunrothen Niederschlag von zinnhaltigem, fein vertheiltem Gold — Cassius'scher Goldpurpur — ab. Bei sehr grosser Verdünnung tritt nur eine rothe Färbung ein.

Ueber das Verhalten der Zinnoxydul- und der Zinnoxydverbindungen gegen ätzende und kohlensaure Alkalien s. S. 452 u. 453).

Mit Natriumcarbonat oder besser mit Natriumcarbonat und Cyankalium auf Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme geglüht, liefern

die Zinnverbindungen weisse, ductile Metallkörner und einen weissen Beschlag von Zinnoxyd.

Quantitative Bestimmung. Behufs quantitativer Bestimmung wird das Zinn als Zinnoxyd: SnO^2, zur Wägung gebracht. In letztere Verbindung wird das Zinn übergeführt, indem man es zunächst aus schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür: SnS, oder als Zinnsulfid: SnS^2, fällt. Das Zinnsulfid fällt langsamer aus, als das Zinnsulfür; es ist daher, um eine vollständige Fällung zu erzielen, erforderlich, die betreffende Flüssigkeit nach dem Abscheiden des Niederschlages noch so lange lose bedeckt bei mässiger Wärme stehen zu lassen, bis sie kaum noch nach Schwefelwasserstoff riecht. Das auf einem Filter gesammelte Schwefelzinn wird mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat und etwas freier Essigsäure ausgewaschen, um das Hindurchgehen des Niederschlages durch das Filter zu vermeiden, alsdann getrocknet und durch Rösten in Zinnoxyd übergeführt. Zu diesem Behufe schüttet man das Schwefelzinn möglichst vollständig vom Filter auf ein Stück Glanzpapier, verbrennt alsdann das Filter in der Platinspirale oder besser auf dem Tiegeldeckel in der äussersten Spitze der Flamme, bringt die Asche davon in einen gewogenen Porcellantiegel, befeuchtet dieselbe mit Salpetersäure, dampft ein und glüht schliesslich, um auf diese Weise das etwa reducirte Zinn wieder zu oxydiren. Hierauf ist das Schwefelzinn in den wieder erkalteten Tiegel zu schütten und dieser bedeckt einige Zeit gelinde zu erhitzen, bis kein Decrepitiren des Schwefelzinns mehr stattfindet, dann nimmt man den Deckel ab und erhitzt gelinde, bis kein Geruch nach Schwefligsäureanhydrid mehr zu bemerken ist. Schliesslich wird stark geglüht. Um Spuren von gebildeter Schwefelsäure zu entfernen, empfiehlt es sich, nach beendetem Glühen mehrere Male ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel zu bringen, dasselbe zu verflüchtigen und dann nochmals stark zu glühen. Braunes Zinnsulfür verwandelt sich auf diese Weise ebenfalls in Zinnoxyd.

Die aus zinnsauren Salzen durch Salzsäure gefällte Zinnsäure verwandelt sich bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff ebenfalls in Zinnsulfid.

Zinnverbindungen, welche in Säuren unlöslich sind, werden durch Schmelzen im Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd in lösliches zinnsaures Kalium verwandelt, dieses mit Wasser aufgenommen, die Lösung desselben mit Salzsäure sauer gemacht und alsdann mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Lösungen von Zinnchlorid: $SnCl^4$, in Salzsäure dürfen nicht durch Eindampfen concentrirt werden, da dasselbe sich theilweise verflüchtigt.

Das Zinn kann auch aus schwach sauren Lösungen seiner Oxydsalze, durch Lösungen von Ammoniak oder besser von Ammoniumnitrat, Natriumsulfat oder durch verdünnte Schwefelsäure als Oxydhydrat, bei Anwendung von Wärme, gefällt werden. Der Niederschlag ist erst nach dem vollständigen Absetzen zu filtriren, auszuwaschen und schliesslich nach dem Trocknen, ähnlich dem Zinnsulfid, zu glühen.

Die Berechnung des Zinnoxyds auf Zinn geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(149,5)}{SnO^2} : \underset{(117,5)}{Sn} = \text{gef. Menge } SnO^2 : x.$$

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinns muss das Zinn als Oxydulsalz in Lösung vorhanden sein. Zu diesem Zwecke löst man eine Durchschnittsprobe des zu bestimmenden Zinnoxydulsalzes oder metallischen Zinns (0,2 bis 0,5 g) in Salzsäure (am bestem im Kohlensäurestrome), fügt zur Lösung eine concentrirte Seignettesalzlösung und schliesslich Natriumbicarbonatlösung im Ueberschusse zu. Zu der klaren alkalischen Lösung setzt man hierauf

etwas Stärkekleister und titrirt die Mischung mit Zehntel-Normaljodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung. Nach der Gleichung:

$$Sn(OH)^2 + H^2O + J^2 = SnO(OH)^2 + 2HJ$$

entsprechen 127 Gewichtsthle. Jod 58,75 Thln. metallischen Zinns.

Prüfung des käuflichen Zinns. Die Hauptverunreinigung des käuflichen Zinns ist das Blei. Zuweilen finden sich in demselben noch kleine Mengen von Kupfer, Zink, Eisen, Arsen und Antimon vor.

1 bis 2 g geraspelten Zinns werden mit überschüssiger officineller Salpetersäure in einem geräumigen Kolben gekocht, die vollkommen weisse Masse wird in eine Schale gespült, durch Eindampfen im Wasserbade möglichst von Salpetersäure befreit, der Rückstand mit heissem Wasser aufgeweicht, die Lösung nach vollständigem Absetzen filtrirt und wie folgt untersucht:

Blei. Ein Theil dieser Lösung mit einem dreifachen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und einem der Gesammtmenge dieses Gemisches gleichen Volum Alkohol versetzt, zeigt bei Abwesenheit von Blei keine Veränderung, bei Anwesenheit desselben entsteht, je nach der Menge, eine weisse Trübung oder eine weisse Fällung von Bleisulfat. In ähnlicher Weise kann auch die quantitative Bestimmung des Bleies im Zinn zur Ausführung gelangen (vergl. Blei).

Eisen, Zink. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Bleisulfat mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, giebt bei Anwesenheit von Eisen oder Zink eine Fällung von Eisen- und Zinkcarbonat.

Ein weiterer Theil der ursprünglichen salpetersauren Lösung werde nach genügender Verdünnung durch gelbe Blutlaugensalzlösung nicht blau gefärbt (Anwesenheit von Eisen). Ein anderer Theil derselben werde mit Ammoniak übersättigt, wodurch die Anwesenheit des Kupfers sich durch eine Blaufärbung anzeigen würde.

Arsen und Antimon, welche beim Uebergiessen des geraspelten Zinns mit Salzsäure, unter gleichzeitigem Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung, als Wasserstoffverbindungen entweichen, sind nach der Methode von Marsh (s. dort), bezüglich durch Einleiten des entwickelten Gases in neutrale Silbernitratlösung (s. S. 354) zu erkennen.

Zur qualitativen Prüfung des Zinns auf Blei kann man auch zwei bis drei Tropfen concentrirter Salpetersäure direct auf dem zu prüfenden Metall bei mässiger Wärme verdunsten lassen und den hierdurch resultirenden weissen Fleck, nachdem derselbe vollkommen von Salpetersäure befreit und wieder erkaltet ist, mit Jodkaliumlösung durchfeuchten. Bei Gegenwart von Blei färbt sich jener Fleck in Folge der Bildung von Jodblei gelb, im anderen Falle tritt keine Färbung ein.

Zur Herstellung von Zinnfolie, sowie zur Verzinnung von Gefässen, die einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, sollte nur bleifreies, zur Anfertigung von Flüssigkeitsmaassen möglichst bleiarmes Zinn verwendet werden. Zinn, welches 5 Proc. Blei enthält, giebt an Speiseessig schon merkliche Mengen von Blei ab.

Anwendung. Das Zinn fand früher zu pharmaceutischen Zwecken im geraspelten Zustande als *Stannum raspatum* oder *Limatura stanni*, sowie gepulvert als *Stannum pulveratum* eine Verwendung. Letzteres wurde bereitet, indem man reines Zinn in einem eisernen Mörser schmolz, dasselbe dann auf 200° erkalten liess und es in diesem

spröden Zustande durch Zerstossen in ein feines Pulver verwandelte. In noch feinerer Vertheilung lässt sich dasselbe durch Fällung einer verdünnten, salzsäurehaltigen Lösung von Zinnchlorür mittelst eines Zinkstabes und Auswaschen des schwammigen Metallpulvers — Zinnschwamm, Argentine — erhalten.

Ungleich ausgedehnter als die medicinische Anwendung ist die technische Verwendung des Zinns zum Löthen, zur Herstellung von Gefässen, zur Fabrikation von Zinnfolie, sowie zum Ueberziehen von leicht oxydirbaren Metallen, wie Kupfer, Blei, Eisen etc. — Verzinnen. Auch in Legirungen mit anderen Metallen findet das Zinn zahlreiche Anwendung. So als Schnellloth, eine Legirung von 1 Thl. Zinn mit $^1/_7$ bis $^1/_2$ Thl. Blei; als unächtes Blattsilber, eine Legirung von Zinn und Zink; als Britanniametall, eine Legirung von 9 Thln. Zinn und 1 Thl. Antimon; als Spiegelbelag, ein Amalgam von Zinn mit Quecksilber; als Bronze, als Kanonen- und Glockenmetall, Legirungen von Kupfer, Zinn und Zink (s. unter Kupfer).

Das Verzinnen kupferner Kessel etc. geschieht in der Weise, dass man dieselben erhitzt, etwas Salmiak oder salmiakhaltige Chlorzinklösung (Löthwasser) und dann geschmolzenes Zinn einträgt und letzteres dann durch Verreiben mit Werg vertheilt.

Das Verzinnen auf nassem Wege geschieht meist in der Weise, dass man die zu verzinnenden Metalle in eine Lösung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid bringt, die mit Weinstein, Alaun, Kochsalz etc. versetzt ist. Bisweilen müssen die zu verzinnenden Gegenstände in diesen Bädern noch mit einem Zinkdrahte in Berührung gebracht werden.

Verbindungen des Zinns.

Das Zinn liefert zwei Reihen von Verbindungen, je nachdem es als zwei- oder als vierwerthiges Element auftritt. Die von dem zweiwerthigen Zinn sich ableitenden Verbindungen werden als Zinnoxydul- oder als Stannoverbindungen, die von dem vierwerthigen Zinn sich ableitenden Verbindungen als Zinnoxyd- oder als Stanniverbindungen bezeichnet, z. B.:

$$\underbrace{\overset{II}{Sn}Cl^2,\ \overset{II}{Sn}O,\ \overset{II}{Sn}S}_{\text{Stannoverbindungen}} \qquad \underbrace{\overset{IV}{Sn}Cl^4,\ \overset{IV}{Sn}O^2,\ \overset{IV}{Sn}S^2}_{\text{Stanniverbindungen}}$$

Die Stannoverbindungen besitzen starkes Reductionsvermögen; in Folge dessen scheiden sie aus den Verbindungen des Quecksilbers, Platins und Goldes die Metalle, aus seleniger Säurelösung Selen ab; Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze verwandelt. Schwefelwasserstoff erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür: SnS, unlöslich in farblosem, löslich in gelbem Schwefelammonium (vergl. S. 454). Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak, Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen weisses Zinnhydroxydul: $Sn(OH)^2$, welches in einem Ueberschusse der beiden ersten Fällungsmittel löslich ist.

Die Stanniverbindungen wirken nicht reducirend; Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid: SnS^2, unlöslich in Ammoniumcarbonat, löslich

in farblosem und in gelbem Schwefelammonium, sowie in erwärmter starker Salzsäure. Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Kaliumcarbonat scheiden weisses Zinnhydroxyd: $Sn(OH)^4$, ab, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst. Ammoniak, Ammonium- und Natriumcarbonat scheiden ebenfalls weisses Zinnhydroxyd ab, dasselbe wird jedoch nur von letzterem Fällungsmittel zum Theil, von den beiden anderen gar nicht gelöst. Natriumsulfat und Ammoniumnitrat scheiden in der Wärme aus nicht zu sauren Lösungen der Stanniverbindungen weisses Zinnhydroxyd aus.

Metallisches Zink scheidet aus den salzsäurehaltigen Lösungen der Stanno- und der Stanniverbindungen schwammiges Zinn ab.

Eine Wasserstoffverbindung des Zinns ist bisher nicht bekannt. Mit Chlor liefert dasselbe durch directe Vereinigung zwei Verbindungen:

$SnCl^2$: Zinnchlorür oder Zinndichlorid,
$SnCl^4$: Zinnchlorid oder Zinntetrachlorid.

Zinnchlorür: $SnCl^2 + 2H^2O$.

Syn.: *Stannum chloratum crystallisatum.*

Das krystallisirte Zinnchlorür — Zinnsalz — wird gewonnen durch Lösen von zerkleinertem Zinn — Drehspänen — in concentrirter Salzsäure, unter Anwendung von Wärme. Nach dem Decantiren und Eindampfen der Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in Krystallen aus:

$$Sn + 2HCl = SnCl^2 + 2H.$$

Im Grossen bedient man sich hierzu kupferner Kessel, welche bei einem Ueberschusse von Zinn nicht angegriffen werden.

Eigenschaften. Das krystallisirte Zinnchlorür bildet farblose, monokline Prismen von saurer Reaction. Vorsichtig auf 100⁰ erhitzt, verliert es sein Krystallwasser und verwandelt sich in eine weisse, krystallinische Masse, welche bei 250⁰ schmilzt und bei noch höherer Temperatur fast ohne Zersetzung destillirt. In salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol ist das Zinnchlorür leicht löslich. Durch viel Wasser wird es jedoch unter Bildung eines basischen Chlorides zersetzt:

$$SnCl^2 + H^2O = Sn\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + HCl.$$

Auch beim Aufbewahren an der Luft erleidet das Zinnchlorür eine Veränderung, indem es Sauerstoff aufnimmt und sich in Zinnchlorid und in ein in Wasser unlösliches weisses Oxychlorür verwandelt:

$$3SnCl^2 + O = SnCl^4 + Sn^2OCl^2.$$

Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und verdankt es dieser Eigenschaft seine Anwendung als Reagens auf Quecksilber, Arsen etc., sowie seine Verwendung zum Desoxydiren in der Färberei. Auch als Beizmittel findet dasselbe in der Cochenille- und Krappfärberei ausgedehnte Anwendung. Mit den Chloriden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle vereinigt sich das Zinnchlorür zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, z. B.: $SnCl^2 + 2KCl + H^2O$, $SnCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$, $SnCl^2 + BaCl^2 + 4H^2O$.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zinnchlorürs ergiebt sich theilweise schon durch das Aeussere: die vollständig wasserhelle Farbe und das Fehlen jedes milchigen Ansehens.

Als weiteres Kennzeichen der Reinheit dient die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure; die Abwesenheit schwefelsaurer Salze — Prüfung der salzsauren wässerigen Lösung mit Chlorbaryum —, sowie das Fehlen grober Verfälschungen, wie Chlornatrium, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat etc. Das Vorhandensein letzterer Verunreinigungen erkennt man entweder auf die Weise, dass man das Zinn aus der salzsauren wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das Filtrat dann eindampft, wobei kein oder doch nur ein ganz verschwindend kleiner Rückstand verbleiben darf, oder dass man 2 g Zinnchlorür in einem Becherglase mit 10 g absolutem Alkohol übergiesst und einige Tropfen Salzsäure zugiebt. Nach Verlauf von 5 Minuten muss eine vollständig klare Lösung resultiren, vorausgesetzt, dass man während dieser Zeit die Mischung häufig umgerührt hat.

Specifisches Gewicht wässeriger Zinnchlorürlösung bei 15° C. nach Gerlach.

Procent $SnCl^2 + 2H^2O$	Specifisches Gewicht	Procent $SnCl^2 + 2H^2O$	Specifisches Gewicht
5	1,0331	30	1,2800
10	1,0684	35	1,2779
15	1,1050	40	1,3298
20	1,1442	45	1,3850
25	1,1855	50	1,4151

Zinnchlorid: $SnCl^4$.

Syn.: *Spiritus fumans Libavii.*

Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen von metallischem Zinn oder entwässertem Zinnchlorür in einem trockenen Chlorstrome und Rectificiren der erhaltenen Flüssigkeit über etwas Zinnfeile. Bequemer lässt sich das Zinnchlorid durch Destillation eines innigen Gemisches aus 1 Thle. Zinnfeile oder $1\frac{1}{2}$ Thln. entwässerten Zinnchlorürs und 4 bis 5 Thln. Quecksilberchlorid erhalten.

Eigenschaften. Das Zinnchlorid ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,27 bei 0° und dem Siedepunkte 120°. Bei — 20° erstarrt dieselbe noch nicht. Mit $\frac{1}{3}$ Gewicht Wasser gemischt, erstarrt das Zinnchlorid zu einer krystallinischen Masse: $SnCl^4 + 5H^2O$. — Zinnbutter, *Butyrum stanni* —. Durch viel Wasser und gleichzeitiges Erwärmen tritt eine Zersetzung ein, indem Chlorwasserstoff und Zinnsäure gebildet werden:

$$SnCl^4 + 3H^2O = 4HCl + H^2SnO^3.$$

Auch das Zinnchlorid findet in der Färberei unter den Namen Zinnsolution, Composition, Physik etc. als Beize Verwendung, in Form von Flüssigkeiten, welche man durch Lösen von Zinn in Königswasser bereitet.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle verbindet sich das Zinnchlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, z. B.: $SnCl^4 + 2KCl$, $SnCl^4 + 2NaCl + 6H^2O$, $SnCl^4 + CaCl^2 + 6H^2O$.

Eine in Octaëdern oder Würfeln krystallisirende Doppelverbindung des Zinnchlorids mit Chlorammonium: $SnCl^4 + 2NH^4Cl$, ist ebenfalls in der Färberei unter dem Namen Pinksalz im Gebrauch.

Die Verbindungen des Zinns mit Brom und Jod entsprechen denen des Chlors in der Zusammensetzung und den Eigenschaften. Sie sind in ähnlicher Weise wie jene zu bereiten.

Zinnbromür: $SnBr^2 + H^2O$, durch Lösen von Zinn in Bromwasserstoffsäure bereitet, bildet farblose Nadeln. Das Doppelsalz: $SnBr^2 + 2NH^4Br + H^2O$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln.

Zinnbromid: $SnBr^4$, bei Einwirkung von Brom auf erwärmtes Zinn entstehend, bildet eine weisse, perlmutterglänzende, sublimirbare, zerfliessliche Masse, die bei 33° C. schmilzt und bei 203,5° C. siedet. Das Hydrat $SnBr^4 + 4H^2O$ bildet glänzende Krystalle.

Zinnjodür: SnJ^2, scheidet sich in gelbrothen, nadelförmigen Krystallen aus beim Vermischen von erwärmter, concentrirrer Zinnchlorürlösung mit Jodkaliumlösung im geringen Ueberschusse. Zinnjodid: SnJ^4, entsteht durch Eintragen von 4 Thln. Jod zu 1 Thle. Zinnfeile und 6 Thln. Schwefelkohlenstoff. Rothe Octaëder.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Zinns.

Zinnoxydul, Zinnmonoxyd: SnO, wird als braunschwarzes Pulver durch Erhitzen von Zinnoxydulhydrat: $Sn(OH)^2$, im Kohlensäurestrome, oder als schwarze, krystallinische Masse durch Kochen des Oxydulhydrats mit wenig verdünnter Kalilauge erhalten. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Zinnoxyd: SnO^2.

Zinnhydroxydul, Zinnmonoxydhydrat: $Sn(OH)^2$, entsteht als weisser, in Kalium- und Natriumhydroxyd löslicher Niederschlag bei der Fällung von Zinnchlorürlösung mit kohlensaurer Natriumlösung.

Das Zinnoxydul hat schwach basische Eigenschaften und liefert in Folge dessen mit Säuren einige wenig beständige Salze, z. B. schwefelsaures Zinn: $SnSO^4$, phosphorsaures Zinn: $Sn^3(PO^4)^2$, salpetersaures Zinn: $Sn(NO^3)^2$.

Stannosulfat: $SnSO^4$. Nadelförmige, leicht lösliche Krystalle, durch Lösen von überschüssigem Zinn in concentrirter Schwefelsäure darstellbar. Bancroft's Beizmittel ist eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Zinnchlorür. Stannophosphat: $Sn^3(PO^4)^2$, weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, darzustellen durch Fällen einer concentrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat mit neutraler Zinnchlorürlösung. Stannonitrat: $Sn(NO^3)^2$, durch Lösen von Zinnhydroxydul oder von Zinn in kalter, sehr verdünnter Salpetersäure zu erhalten. Die Lösung, welche bei — 20° C. Krystalle abscheidet, zersetzt sich leicht, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheidung von Metazinnsäure: H^2SnO^3.

Zinnoxyd, Zinndioxyd: SnO^2.

Syn.: *Stannum oxydatum, Cinis stanni, Cinis Jovis,* Zinnasche.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur in derben Massen oder in braunen quadratischen Krystallen als Zinnstein vor. Künstlich wird es als ein weisses, amorphes Pulver durch Glühen der Zinnhydroxyde (Zinnsäuren) oder durch Erhitzen von Zinn an der Luft erhalten. Das künstlich bereitete, amorphe Zinnoxyd lässt sich durch Glühen in einem Salzsäurestrome oder durch Schmelzen mit Borax auch in quadratische Krystalle überführen. Von Säuren wird das Zinnoxyd nicht angegriffen, ebenso wenig durch schmelzendes saures Kaliumsulfat. Durch schmelzendes Natriumhydroxyd wird das Zinnoxyd in Zinnoxydnatrium oder zinnsaures Natrium: Na^2SnO^3, verwandelt. Das Zinnoxyd findet als Polirmittel Anwendung.

Zinnhydroxyd, Zinnoxydhydrat, Zinnsäure.

Das Zinnoxydhydrat oder die Zinnsäure ist in zwei verschiedenen Modificationen bekannt, welche man als Alphazinnsäure und als Metazinnsäure bezeichnet.

Ortho- oder Alphazinnsäure wird als ein weisser, voluminöser, Lackmuspapier röthender Niederschlag erhalten durch Zusatz von Ammoniak- oder Natriumcarbonatlösung zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser. Dieser Niederschlag scheint die Zusammensetzung $H^4SnO^4 = Sn(OH)^4$ zu haben. In concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, sowie in verdünnter Kali- oder Natronlauge ist die Alphazinnsäure leicht löslich. Beim längeren Verweilen unter Wasser, beim Kochen, sowie beim Trocknen geht sie in die in Säuren unlösliche Metazinnsäure über. Im wasserlöslichen, colloidalen Zustande resultirt die Alphazinnsäure, wenn eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von zinnsaurem Natrium: Na^2SnO^3, der Dialyse unterworfen wird.

Metazinnsäure bildet sich als ein weisses Pulver bei der Behandlung von Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure. Derselben kommt nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $H^2SnO^3 = SnO(OH)^2$, vielleicht auch $[H^2SnO^3]^5$ zu. In Wasser, in Salpetersäure, in Salzsäure, ebenso in überschüssiger Natronlauge ist die Metazinnsäure unlöslich, jedoch wird sie von starker Salzsäure in ein Hydrochlorat verwandelt, welches in Salzsäure unlöslich ist, sich aber nach dem Auswaschen in reinem Wasser löst. Ebenso entsteht bei der Behandlung der Metazinnsäure mit Natronlauge eine in reinem Wasser lösliche, in Natronlauge unlösliche Verbindung.

Geglüht, liefern beide Zinnsäuren Zinnoxyd: SnO^2.

Die Kenntniss der beiden Zinnsäuren ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte. Die Verschiedenheiten, welche sie in ihren Eigenschaften zeigen, sind vielleicht auf ihren verschiedenen Wassergehalt, vielleicht auch auf ihre Verschiedenheit in der Moleculargrösse zurückzuführen.

Die Zinnoxydhydrate haben die Eigenschaften schwacher Säuren; das Alphazinnoxydhydrat zeigt jedoch auch schwach basische Eigenschaften, in Folge dessen liefert es auch leicht zersetzbare Verbindungen mit Säuren — Stannisalze oder Zinnoxydsalze —. Die letzteren Verbindungen ent-

stehen bei der Einwirkung der betreffenden Säuren auf Alphazinnsäure. Stanniphosphat und Stanniarsenat wird auch gebildet, wenn eine salpetersäurehaltige Lösung von Phosphorsäure oder Arsensäure mit metallischem Zinn im Ueberschuss erwärmt wird.

Die Zinnsäuresalze oder Stannate, sind bis auf die Alkalisalze in Wasser unlöslich. Letztere entstehen beim Zusammenschmelzen von Metazinnsäure oder von Zinnoxyd mit Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die in Wasser unlöslichen Stannate der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle werden durch Wechselwirkung der Alkalistannate und der entsprechenden Salze dargestellt.

Das in farblosen, in Wasser leicht löslichen, hexagonalen Prismen krystallisirende Natriumstannat: $Na^2SnO^3 + 3H^2O$, findet als Präparirsalz in der Kattundruckerei Anwendung. Das Kaliumstannat hat die entsprechende Zusammensetzung: $K^2SnO^3 + 3H^2O$; es bildet farblose monokline Krystalle.

Schwefelverbindungen.

Zinnsulfür: SnS, wird durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als eine bleigraue, krystallinische Masse, oder durch Fällung einer Zinnoxydulsalzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein braunschwarzer, amorpher Niederschlag erhalten. In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium ist das Zinnsulfür unlöslich — Unterschied vom Zinnsulfid —, dagegen darin löslich auf Zusatz von Schwefel oder von gelbem Schwefelammonium. Hierdurch wird das Zinnsulfür zunächst in Zinnsulfid: SnS^2, verwandelt, welches sich dann als Zinnsulfid-Schwefelammonium, Ammoniumsulfostannat: $(NH^4)^2SnS^3$, auflöst.

Zinnsulfid: SnS^2. Das Zweifach-Schwefelzinn entsteht als ein gelber, amorpher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorid. Auf trocknem Wege wird das Zinnsulfid in starkglänzenden, goldgelben Schuppen — Musivgold — erhalten, wenn man Zinnamalgam, bereitet aus 4 Thln. Zinn und 2 Thln. Quecksilber, mit $2^1/_2$ Thln. Schwefel und 2 Thln. Salmiak mischt, und das Ganze vorsichtig erhitzt.

Bei starker Glühhitze wird das Zinnsulfid in Zinnsulfür und Schwefel zerlegt. Von Schwefelammonium und anderen Hydrosulfiden wird das Zinnsulfid leicht unter Bildung von Sulfostannaten gelöst, aus deren Lösungen es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Kali- und Natronlauge lösen das Zinnsulfid unter Bildung von Alkalisulfostannat und Alkalistannat. Salzsäure löst nur das gefällte Zinnsulfid zu Zinnchlorid auf, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, greift dagegen das krystallisirte Zinnsulfid nicht an. Ebensowenig wird letzteres von Salpetersäure verändert, während die amorphe Verbindung leicht dadurch in Metazinnsäure umgewandelt wird.

Phosphorzinn: Sn^2P^2, entsteht als silberweisses, sprödes Metall beim Erhitzen von fein vertheiltem Zinn im Phosphordampfe. Salpetersäure greift dasselbe nicht an, Salzsäure löst es leicht auf. Ein ductiles Phosphorzinn entsteht beim Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn oder beim Zusammenschmelzen von Zinn und Metaphosphorsäure. Das Phosphorzinn dient zur Darstellung von Phosphorbronce.

Titan, Ti.

Atomgewicht 48, vierwerthig.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von W. Gregor, einem englischen Geistlichen, im Titaneisen entdeckt und bald darauf von Klaproth (1794) im Rutil nachgewiesen. Das Titan gehört zu den seltenen Metallen. Es findet sich nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit anderen Elementen. Die wichtigeren Titanmineralien sind: Rutil, Brookit und Anatas, welche Titansäureanhydrid enthalten; Titaneisen, welches je nachdem es krystallisirt, in Körnern oder als Sand vorkommt, aus titansaurem Eisenoxydul: $FeTiO^3$, mit grösseren oder geringeren Mengen von Eisenoxyd besteht; Titanit: $CaSiO^3 + TiO^2$; Perowskit: $CaTiO^3$ etc. Die, in Folge eines geringen Titangehaltes der Eisenerze, sich häufig in den Hohöfen findenden kupferrothen Würfel, welche man früher für reines Titan hielt, bestehen aus Cyanstickstofftitan: Ti^5N^4C. Das Titanmetall ist ein graues, in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure lösliches Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Titansäureanhydrid verbrennt.

Titanchlorid: $TiCl^4$. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,76 bei 0^0 und vom Siedepunkte 136^0. Auch ein Titanhexachlorid: Ti^2Cl^6 ist in Gestalt glänzender, violetter Schuppen bekannt.

Titansäureanhydrid: TiO^2, findet sich in der Natur in trimorpher Gestalt, als Rutil und Anatas (in Formen des quadratischen Systems), sowie als Brookit (rhombisch). Künstlich, durch Glühen der Titansäure bereitet, ist dasselbe ein weisses, unschmelzbares Pulver, welches bei anhaltendem Glühen dichter wird, sich zunächst gelb und schliesslich braun färbt und hierdurch in die Form des Rutils übergeht. In Säuren ist es nahezu unlöslich. Im Wasserstoffstrome geglüht, geht das Titansäureanhydrid in schwarzes Titansesquioxyd: Ti^2O^3, über.

Orthotitansäure: $H^4TiO^4 = Ti(OH)^4$, entsteht als weisses Pulver durch Fällung der salzsauren Lösung einer Titansäureverbindung mit Ammoniak. Beim Trocknen geht dieselbe in Metatitansäure: H^2TiO^3 über. In der Siedehitze scheidet sich die Titansäure aus nicht zu sauren Lösungen, namentlich den schwefelsauren, als in Säuren unlösliche — concentrirte Schwefelsäure ausgenommen — Polytitansäure: $[xH^2TiO^3 - yH^2O]$, ab. Metallisches Zink oder Zinn (Stanniol) scheidet aus der salzsauren Lösung der Titansäure Titansesquioxyd ab, welches zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmälig aber sich als violettes Pulver absetzt. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht; Schwefelammonium scheidet weisse Titansäure ab. Reine Titansäure färbt die erkaltete Phosphorsalzperle, nach anhaltendem Erhitzen in der reducirenden Löthrohrflamme, violett. Ein Zusatz von etwas Zinn beschleunigt die Färbung. Dieselbe verschwindet wieder in der Oxydationsflamme. Eisenhaltige Titansäure färbt die Phosphorsalzperle in der reducirenden Löthrohrflamme blutroth. Wasserstoffsuperoxyd ruft in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung der Titansäure eine intensiv gelbe bis tieforangerothe Färbung hervor.

Unlösliche Titanverbindungen werden durch längeres Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (1 : 6) aufgeschlossen. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit viel kaltem Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, geht die Titansäure in Lösung; bei längerem Kochen scheidet sich alsdann aus letzterer unlösliche Polytitansäure ab.

Die Titansäure trägt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als auch den einer schwachen Base; sie verbindet sich daher sowohl mit Basen, als auch mit Säuren zu Salzen.

Zirkonium, Zr.

Atomgewicht 90,4, vierwerthig.

Das Zirkonium wurde im Jahre 1824 von Berzelius entdeckt. Das Zirkonium findet sich in der Natur nur sehr selten und zwar fast immer als Silicat, so z. B. in dem Zirkon: $ZrSiO^4$ (Hyacinth) und in einigen anderen Mineralien. Das Metall ist im amorphen Zustande ein schwarzes, beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennendes Pulver. Krystallisirt, bildet es spröde, dem Antimon ähnliche, glänzende Blätter vom specif. Gew. 4,15. Von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Metall nur schwierig angegriffen, leichter von Königswasser oder Flusssäure. Die Verbindungen des Zirkons gleichen denen des Zinns und Titans in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften. Das Zirkonsäurehydrat ist in einem Ueberschusse von Ammoniumcarbonat, selbst bei Gegenwart von Schwefelammonium, löslich.

Thorium, Th.

Atomgewicht 232,5, vierwerthig.

Das Thoriummetall ist von Berzelius im Jahre 1845 entdeckt worden. Das Thorium findet sich nur selten in der Natur. Hauptsächlich kommt es als Silicat im Thorit und Orangit vor; ferner findet es sich als Phosphat in Begleitung von Cer und Lanthan im Monazit; in Verbindung mit Niobsäure und Titansäure, sowie verschiedenen anderen Körpern im Pyrochlor. Das Metall ist ein dunkelgraues, schweres, unschmelzbares, an der Luft mit starkem Glanze verbrennendes Pulver, welches leicht von Königswasser, schwieriger von Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Salpetersäure und Aetzalkalien sind ohne Einwirkung auf das Thorium.

Die Verbindungen des Thors entsprechen denen des Zinns und des Titans. Die Thorerde wird aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Oxalsäure als oxalsaure Thorerde gefällt, welche selbst in Salzsäure von 10 Proc. unlöslich ist.

Wie in Vorstehendem erörtert ist, besitzt das Hydroxyd des Zinns sowohl den Charakter einer schwachen Base, als auch den einer schwachen Säure. Dasselbe gilt für das Titanhydroxyd und auch für das Zirkonhydroxyd, dagegen zeigt das Thorhydroxyd nicht mehr die Eigenschaften einer schwachen Säure, sondern nur die einer schwachen Base.

Germanium, Ge.

Atomgewicht: 72,32, zwei- und vierwerthig.

Das Germanium ist von Cl. Winkler in Freiberg im Jahre 1886 im Argyrodit, einem auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg vorkommenden Silberminerale: $3Ag^2S + GeS^2$, entdeckt worden. Das Germanium ist identisch mit dem hypothetischen Ekasilicium, welches bereits 1871 von Mendelejeff durch das periodische Gesetz prognosticirt wurde.

In seinen Eigenschaften stellt sich das Germanium den Elementen der Zinngruppe zur Seite, obschon es in mancher Beziehung auch an das Antimon erinnert.

Zur Darstellung des Germaniums wird der fein gepulverte Argyrodit, welcher etwa 7 Proc. dieses neuen Elementes enthält, mit Natriumcarbonat und Schwefel geschmolzen und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung werden alsdann Arsen und Antimon durch Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfide abgeschieden, das Filtrat hierauf mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und die Mischung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierdurch wird das Germanium als weisses Sulfid: GeS^2, gefällt. Das sorgfältig ausgewaschene und alsdann getrocknete Sulfid wird hierauf in kleinen Mengen geröstet, dann mit concentrirter Salpetersäure vollständig oxydirt, das so erhaltene Oxyd: GeO^2, stark geglüht und endlich bei Rothgluth im Wasserstoffstrome reducirt. Das auf diese Weise gewonnene dunkelgraue Metallpulver kann im Hempel'schen Glühofen leicht zum Regulus zusammengeschmolzen werden.

Das Germanium ist ein sprödes, grauweisses, stark glänzendes Metall, welches unter starker Volumvermehrung in Octaëdern krystallisirt. Sein spec. Gewicht beträgt bei 20,4° 5,469. Es schmilzt gegen 900° und verflüchtigt sich sehr merklich schon bei etwas höherer Temperatur. Auf Kohle erhitzt, schmilzt es zu einer glänzenden Kugel, die ähnlich wie das Antimon weissen Rauch ausstösst und weissen Beschlag erzeugt. Salzsäure löst das Germanium nicht, wohl aber Königswasser. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu weissem Germaniumoxyd: GeO^2; concentrirte Schwefelsäure bildet ein lösliches Sulfat. Concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung.

Viele Germaniumverbindungen sind durch Löslichkeit, manche durch Flüchtigkeit ausgezeichnet. Der Flamme ertheilen sie keine Färbung, noch verrathen sie sich durch eine Spectralreaction. Zink scheidet das Germanium aus seinen Lösungen langsam als braunen Schlamm ab. Scharfe Reactionen auf Germanium sind bisher nicht bekannt. Das charakteristischste Verhalten ist die Bildung des weissen Sulfids, GeS^2, bei Zusatz von etwas Schwefelammonium zu einer alkalischen Germaniumlösung und darauf folgendem reichlichem Salzsäurezusatz. Schwefelwasserstoff fällt Germanium nur bei Gegenwart von viel freier Säure als weisses Sulfid. Neutrale oder schwach saure Germaniumoxydlösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, ebensowenig durch Schwefelammonium.

Germaniumchlorür: $GeCl^2$, durch Erhitzen von pulverförmigem Metall im Chlorwasserstoffgase erhalten, bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, die bei 72° C. siedet. Germaniumchlorid: $GeCl^4$, durch directe Vereinigung von Germanium und Chlor gebildet, ist eine farblose, stark rauchende, bei 86° siedende Flüssigkeit von 1,887 spec. Gew. Germaniumjodid: GeJ^4, ist ein orangefarbenes Pulver.

Germaniumoxydul: GeO, ist ein grauschwarzes Pulver; Germaniumhydroxydul: $Ge(OH)^2$, ein gelber Körper. Die Lösung derselben in Salzsäure wirkt stark reducirend. Germaniumoxyd: GeO^2, entsteht beim Verbrennen des Metalls im Sauerstoff, beim Rösten des Sulfids, sowie durch Oxydation mit Salpetersäure. Es bildet ein weisses, feuerbeständiges Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist (bei 20° 1 : 247). Dasselbe besitzt den Charakter eines Säureanhydrids.

Germaniumsulfür: GeS, durch Reduction von GeS^2 im Wasserstoffstrome erhalten, bildet rothbraune Kryställchen. Durch Fällung einer Lösung von Germaniumoxydul in Salzsäure durch Schwefelwasserstoff resultirt es als rothbrauner Niederschlag. Letzterer ist in Schwefelammonium löslich, dabei in GeS^2 übergehend. Germaniumsulfid: GeS^2, ist ein weisser, in Wasser beträchtlich löslicher Niederschlag (vergl. oben).

Gruppe der Alkalimetalle.

Zu dieser Gruppe gehören fünf einwerthige, in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten sehr ähnliche Elemente: das Kalium: K, das Natrium: Na, das Lithium: Li, das Rubidium: Rb und das Cäsium: Cs. Diese Elemente zeichnen sich durch grosse Weichheit — bei gewöhnlicher Temperatur meist nur Wachsconsistenz —, starken Metallglanz, sehr niedriges specifisches Gewicht — mit Ausnahme von Rubidium, leichter als Wasser —, niedrigen Schmelzpunkt und eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff aus. In Folge letzterer Eigenschaft oxydiren sie sich mit Leichtigkeit an der Luft, und zersetzen sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden, den sogenannten ätzenden oder kaustischen Alkalien. Diese Hydroxyde charakterisiren sich als starke Basen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, besitzen einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, wirken zerstörend auf die Haut und auf organische Gewebe ein, und zeigen selbst in sehr verdünnter Lösung noch eine stark alkalische Reaction, indem sie rothe Lackmustinctur blau, Veilchensaft grün, Curcumatinctur braun färben. Die kohlensauren und schwefelsauren Salze der Alkalimetalle sind wie die meisten anderen Salze derselben in Wasser leicht löslich; ihre Auflösungen werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert.

Mit den Verbindungen der Alkalimetalle zeigen die Verbindungen des im freien Zustande nicht bekannten Radicales Ammonium: NH^4, die Ammoniumverbindungen, eine grosse Aehnlichkeit. Letztere mögen deshalb neben den Verbindungen der Alkalimetalle besprochen werden.

Kalium, K.

Atomgewicht 39, einwerthig.

Das Kalium wurde als Element erst im Jahre 1807 von Davy durch Zerlegung des Kaliumhydroxyds, vermittelst eines kräftigen galvanischen Stromes, dargestellt. Bis zu gedachter Zeit wurde das Kaliumhydroxyd für einen einfachen Körper gehalten.

Vorkommen. Das Kalium findet sich in der Natur sehr verbreitet vor, jedoch nur in Gestalt seiner Salze. In Verbindung mit Kieselsäure bildet es einen Hauptbestandtheil vieler Gesteine der ältesten Gebirgsformation — Granit, Leucit, Glimmer, Feldspath etc. —. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangt das kieselsaure Kalium in die lockeren, cultivirbaren Erdschichten — die Ackererde — und aus dieser in Gestalt verschiedener Salze, welche sich daraus durch weitere Zersetzung bilden, in die Pflanzen. Daher erklärt es sich, dass die Asche der Landpflanzen — Pottasche — reichliche Mengen von Kalisalzen enthält. Als Chlorkalium: KCl, und als schwefelsaures Kalium: K^2SO^4, findet sich das Kalium ferner in den Stassfurter Abraumsalzen, in dem Meerwasser, sowie in kleiner Menge in allen natürlichen Wässern. An Salpetersäure gebunden: KNO^3, bildet das Kalium den in südlichen Gegenden auswitternden natürlichen Salpeter. Auch im thierischen Organismus kommt das Kalium in grosser Verbreitung vor, und zwar ähnlich wie in den Pflanzen gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und verschiedene andere organische Säuren.

Darstellung. Die Darstellung des Kaliums kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen. Man erhält es durch Zerlegung von Kaliumhydroxyd mittelst des galvanischen Stromes oder durch Zersetzung desselben mittelst metallischen Eisens bei Weissgluthhitze. Der gewöhnliche technische Weg der Darstellung besteht in der Destillation eines innigen, durch Verkohlung von Weinstein bereiteten Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle, in schmiedeeisernen Retorten, bei Weissgluth:

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Kalium}}{2K} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

Die entweichenden Kaliumdämpfe werden unter Steinöl in flachen Vorlagen von Eisenblech condensirt. Die Reinigung geschieht durch nochmalige Rectification in einem ähnlichen Apparate.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz von Wachs besitzt, in der Kälte jedoch hart und spröde wird. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,865 (Wasser = 1); es schmilzt bei 62,5° und verwandelt sich bei Rothgluthhitze in einen grünen Dampf. Durch Schmelzen in einer Leuchtgasatmosphäre, theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des noch flüssigen Metalles, wird das Kalium in glänzenden, stumpfen Octaëdern erhalten. An der Luft oxydirt sich das Kalium sofort, indem es sich mit einer weissen Oxydkruste überzieht. Das Kalium ist daher unter Steinöl — einer Verbindung, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält — aufzubewahren. Auch den meisten Sauerstoffverbindungen entzieht das Kalium den Sauerstoff, häufig sogar unter lebhafter Feuererscheinung, und wird so zu einem energischen Reductionsmittel. Vermöge dieser grossen Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoffe wird auch das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur durch dasselbe zersetzt, und zwar mit solcher Heftigkeit, dass der freiwerdende

Wasserstoff sich entzündet und in Folge beigemengten Kaliumdampfes mit violetter Flamme verbrennt. Mit gleicher Heftigkeit verbindet sich das Kalium mit den Halogenen, dem Schwefel, dem Phosphor etc. An der Luft erhitzt, verbrennt das Kalium mit violetter Flamme.

Die Salze des Kaliums sind farblos, wenn die betreffende Säure farblos ist; sie sind feuerbeständig, wenn die betreffende Säure an sich durch Hitze keine Zersetzung erleidet. In Wasser sind sie mit wenigen Ausnahmen — überchlorsaures, saures weinsaures, pikrinsaures Kalium — leicht löslich.

Erkennung. Die Verbindungen des Kaliums werden erkannt an der blau-violetten Färbung, welche sie der nicht leuchtenden Flamme ertheilen, wenn sie mittelst eines dünnen Platindrahtes in dieselbe eingeführt werden. Durch ein Kobaltglas oder durch ein flaches, mit verdünnter Indigolösung gefülltes Glas betrachtet, erscheint die Kaliumflamme carmoisinroth (auch bei Anwesenheit von Natrium, welches die Kaliumflamme sonst leicht verdeckt). Ein Befeuchten des zu prüfenden Salzes mit Salzsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure verstärkt häufig die Flammenfärbung. Das Spectrum der Kaliumflamme zeigt zwei helle Linien, von denen die eine roth, die andere violett gefärbt ist (siehe Spectraltafel).

Platinchlorid liefert in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen entweder sogleich oder nach einiger Zeit einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2KCl$. Verdünnte Lösungen sind nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Salzsäure zunächst auf ein kleines Volum einzudampfen und dann noch mit etwas Alkohol, worin das Kaliumplatinchlorid unlöslich ist, zu versetzen.

Auf Zusatz von concentrirter Weinsäurelösung oder besser von saurer Natriumtartratlösung geben die Kaliumsalze in nicht zu verdünnter, neutraler Lösung einen körnig krystallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat, Weinstein: $C^4H^5KO^6$. Alkalische Lösungen sind zuvor mit Essigsäure anzusäuern, freie Mineralsäuren enthaltende zuvor mit Natriumacetatlösung zu versetzen.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt allmälig durchscheinendes Kieselfluorkalium: K^2SiF^6. Ueberchlorsäure scheidet weisses, krystallinisches Kaliumperchlorat: $KClO^4$ ab. Pikrinsäure erzeugt gelbes, krystallinisches Kaliumpikrat: $C^6H^2(NO^2)^3.OK$.

Quantitative Bestimmung. In den meisten Fällen wird das Kalium, wenn es nicht von Natrium zu trennen ist, als Kaliumsulfat: K^2SO^4, oder als Chlorkalium: KCl, zur Wägung gebracht.

a) Als Kaliumsulfat. Ist das Kalium bereits als Sulfat in einer Lösung enthalten, so verdampft man dieselbe zunächst in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne, trägt das als Verdampfungsrückstand erhaltene Salz mittelst eines Glasspatels möglichst vollständig in einen gewogenen Platintiegel ein, spült die Schale mit einigen Tropfen Wasser nach, dampft diese, ebenfalls in den Tiegel gebrachte Lösung auf einer kleinen Flamme — am geeignetsten, indem man den Tiegel auf einen Dreifuss und diesen auf ein Schutzblech (durch-

löchertes Eisenblech) setzt — zur Trockne und glüht dann den Rückstand im bedeckten Tiegel.

Ist das zu bestimmende Kalium nicht an Schwefelsäure gebunden, so ist die Lösung desselben mit etwas reiner Schwefelsäure zur Trockne einzudampfen, und dann wie oben zu verfahren. Der stark geglühte Rückstand ist jedoch schliesslich zur Entfernung kleiner Mengen sauren Kaliumsulfats mit einem Körnchen Ammoniumcarbonat einige Male zu erhitzen, bis das Gewicht nach dem Glühen und Erkalten im Exsiccator constant bleibt.

Sind dem Kaliumsulfat Ammoniaksalze, wie dies sehr häufig der Fall ist, beigemengt, so sind diese durch vorsichtiges Glühen aus dem Rückstande der zur vollständigen Trockne eingedampften Lösung zu verjagen. Das Eindampfen ist wo möglich nicht zu unterbrechen und die Schale nur halb zu füllen, weil sonst die Ammoniaksalze leicht effloresciren. Hat man die Masse in einer grösseren Platinschale eingedampft, so kann der grösste Theil der Ammoniaksalze zunächst in derselben direct durch vorsichtiges, allmäliges Erhitzen bis zum schwachen Glühen verjagt werden, worauf man dann den Rückstand portionsweise in einen gewogenen Platintiegel einträgt, um nach jedem Eintragen, durch schwaches Glühen, den Rest der Ammoniaksalze zu verjagen. Hat man, wie üblich, die Lösung in einer Porcellanschale eingedampft, so ist der Rückstand in kleinen Portionen in einen gewogenen Platintiegel einzutragen und hierin die Ammoniaksalze durch jedesmaliges schwaches Glühen nach und nach zu verjagen. Die letzten in der Schale verbleibenden Antheile sind schliesslich mit wenig Wasser aufzunehmen, die Lösung in den Tiegel einzutragen, darin zu verdampfen und auch aus dem Rückstande noch die Ammoniaksalze durch vorsichtiges Glühen zu entfernen.

Enthielt die zu bestimmende Masse viel Ammoniumsulfat, so ist derselben noch etwas Chlorammonium zuzufügen, um bei dem Verjagen der Ammoniaksalze das Spritzen zu vermeiden. In diesem Falle ist der von Ammoniaksalzen befreite Rückstand noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure im Tiegel zu durchfeuchten, damit einzudampfen und zu glühen, um etwa gebildetes Chlorkalium zu zerlegen. Schliesslich ist der Rückstand noch mit etwas Ammoniumcarbonat zu glühen (s. oben).

Die Berechnung des auf die eine oder die andere Weise resultirenden Kaliumsulfats auf Kalium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(174)}{K^2SO^4} : \underset{(78)}{K^2} = \text{gefundene Menge } K^2SO^4 : x$$

b) Als Chlorkalium. Diese Bestimmung findet Anwendung, wenn das Kalium als Chlorkalium in der betreffenden Lösung vorhanden ist, oder durch Zusatz von Salzsäure direct hierin verwandelt werden kann. Man verdampft zur Trockne, bringt den Rückstand in den Tiegel, spült mit wenig Wasser nach und verdampft die Lösung, wie unter a) erörtert ist. Schliesslich wird der Rückstand im bedeckten Tiegel bis zur eben beginnenden dunkeln Rothgluth erhitzt und dann nach dem Erkalten gewogen. Bei stärkerem Erhitzen wird leicht etwas Chlorkalium verflüchtigt.

Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen sind dieselben, wie unter a) erörtert ist, durch Erhitzen zuvor zu verjagen. Dasselbe kann ohne Gefahr für das Chlorkalium geschehen, da, solange Chlorammoniumdämpfe entweichen, kein Chlorkalium sich verflüchtigt.

Die Berechnung des als Chlorkalium gewogenen Kaliums auf Kalium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(74,5)}{KCl} : \underset{(39)}{K} = \text{gefundene Menge } KCl : x$$

c) Als Kaliumplatinchlorid. Ist das zu bestimmende Kalium als Chlorkalium oder in einer Verbindungsform vorhanden, die leicht durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorkalium übergeführt werden kann (Kaliumcarbonat, -nitrat, -acetat), so lässt es sich auch als Kaliumplatinchlorid zur Wägung bringen. Zu diesem Zwecke verdampft man die wässerige, nur wenig Salzsäure enthaltende Chlorkaliumlösung mit reiner, überschüssiger Platinchloridlösung bei mässiger Wärme bis fast zur Trockne. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit absolutem Alkohol oder mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., dem der fünfte Theil Aether zugesetzt ist, aufgeweicht, das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filter (siehe S. 238) gesammelt, durch Auswaschen mit ätherhaltigem Alkohol von überschüssigem Platinchlorid befreit und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Menge des Kaliums ergiebt sich nach dem Ansatze:

$$\underset{(485,5)}{K^2PtCl^6} : \underset{(78)}{2K} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x$$

Ueber die Bestimmung des Kaliums in den Düngesalzen siehe unter Chlorkalium und Kaliumsulfat.

Natrium, Na.

Atomgewicht 23, einwerthig.

Das Natrium wurde im Jahre 1807 von Davy durch Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds als Element isolirt.

Vorkommen. Das Natrium findet sich, ebenso wenig wie das Kalium, als Element in der Natur vor, dagegen in ausserordentlicher Verbreitung in Gestalt seiner Verbindungen. Von letzteren ist es besonders die Chlorverbindung, das Chlornatrium: NaCl, welche sich in unermesslichen Mengen in der Natur vorfindet. Im festen Zustande kommt dasselbe als Steinsalz vor; gelöst findet es sich in den Salzsoolen, in dem Meerwasser, sowie in geringerer Menge in jedem natürlichen Wasser, in jedem pflanzlichen und in jedem thierischen Organismus. Im Mineralreiche findet sich das Natrium ebenso wie das Kalium — häufig als ein Begleiter des letzteren — in Gestalt von kieselsaurem Salz — Silicat. So z. B. in dem Natronfeldspath oder Albit; dem Natrolith; dem Labrador etc. Bei deren Verwitterung gelangt es in die Ackererde, aus dieser in die Pflanzen und weiter aus diesen in den Organismus der Thiere. Namentlich sind es die See- und Salzpflanzen, wie z. B. Salsola- und Salicorniaarten, welche reichliche Mengen von Natronsalzen enthalten. Auch in Gestalt von verschiedenen anderen Salzen kommt das Natrium, und zwar zum Theil in sehr beträchtlichen Mengen, in der Natur vor. So findet es sich gebunden an Schwefelsäure als Natriumsulfat im Meerwasser, im Thenardit, im Glauberit; gebunden an Kohlensäure als Natriumcarbonat in der Szekso-, Trona- und Uraosoda; gebunden an Salpetersäure als Natriumnitrat: $NaNO^3$, im Chilisalpeter; gebunden an Borsäure als Natriumborat: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, im Tinkal; gebunden an Fluor als Fluornatrium im Kryolith, einer Verbindung von

Fluornatrium mit Fluoraluminium: $6\,NaF + Al^2F^6$, sowie gebunden an Phosphorsäure und organische Säuren im Organismus der Pflanzen und Thiere.

Darstellung. Die technische Gewinnung des Natriums entspricht der Bereitung des Kaliums; es wird durch Destillation eines innigen Gemenges aus Natriumcarbonat und Kohle, aus schmiedeeisernen Retorten, bei Weissgluthhitze erhalten:

Na^2CO^3	+	$2\,C$	=	$2\,Na$	+	$3\,CO$
Natriumcarbonat		Kohle		Natrium		Kohlenoxyd

Davy erhielt das Natrium durch Zerlegung von geschmolzenem Natriumhydroxyd mittelst einer kräftigen Volta'schen Säule.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweisses, stark glänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig weiches, bei niederer Temperatur sprödes und krystallinisches Metall vom specif. Gewichte 0,972 (Wasser = 1). Dasselbe schmilzt bei 95,6° C. und verwandelt sich bei Rothgluthhitze, unter Abschluss der Luft, in einen farblosen Dampf. Durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des noch flüssigen Metalles, wird das Natrium in glänzenden, spitzen Octaëdern erhalten. An der Luft oxydirt es sich leicht, wenn auch nicht so schnell wie das Kalium; es muss deshalb ebenso wie dieses Metall unter Steinöl aufbewahrt werden. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich das Natrium schmelzen, ohne dass es sich entzündet; erst bei anfangender Glühhitze verbrennt es mit gelber Flamme zu Natriumoxyd: Na^2O. Die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und zu den Halogenen ist eine geringere als die des Kaliums. Auf kaltes Wasser wirkt es daher wohl unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Natriumhydroxyd: $NaOH$, zersetzend ein, jedoch findet dabei keine Entzündung des Wasserstoffgases statt. Letztere tritt nur dann ein, wenn nur eine geringe Menge Wassers vorhanden ist oder wenn das Wasser eine Temperatur über 60° C. besitzt.

Mit Kalium (16 Thln.) bildet das Natrium (10 Thle.) eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, dem Quecksilber ähnliche Legirung, welche bei + 8° breiartig und bei niedriger Temperatur fest wird.

Die Salze des Natriums sind farblos und feuerbeständig, wenn die betreffende Säure an sich farblos und feuerbeständig ist. In Wasser sind sie fast alle reichlich löslich. Bei ihrer Abscheidung aus Lösungen besitzen sie in ungleich höherem Maasse als die Kaliumsalze die Fähigkeit, Krystallwasser aufzunehmen, welches sie jedoch häufig schon beim Liegen an der Luft theilweise wieder verlieren.

Erkennung. Das Natrium und seine Salze machen sich besonders dadurch kenntlich, dass sie am Platindrahte in eine farblose Flamme gebracht, dieselbe längere Zeit intensiv gelb färben. Die Färbung verschwindet, wenn man dieselbe durch ein Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Glasgefäss betrachtet. Im Spectrum zeigt die

Natriumflamme eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* zusammenfällt (s. Spectraltafel).

Platinchlorid-, Weinsäure-, Pikrinsäure- und Ueberchlorsäurelösung veranlassen in den Lösungen der Natriumsalze keine Fällung. Dagegen wird durch pyroantimonsaures Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, in nicht zu verdünnten neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der Natriumsalze, ein körnig krystallinischer Niederschlag von pyroantimonsaurem Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, erzeugt.

Quantitative Bestimmung. Ist das Natrium in Gestalt eines seiner Salze allein in einer Lösung vorhanden, so geschieht die Bestimmung desselben entsprechend der des Kaliums als Natriumsulfat: Na^2SO^4, oder als Chlornatrium: NaCl (s. S. 461). Sind gleichzeitig Ammoniaksalze vorhanden, so sind dieselben in gleicher Weise, wie unter Kalium erörtert ist, zu entfernen.

Trennung des Natriums vom Kalium. Sind beide Metalle als Chlormetalle vorhanden, so dampft man die Lösung in einem Porcellanschälchen zur Trockne ein, bringt dann den Rückstand in einen gewogenen Platintiegel (s. S. 461) und erhitzt denselben bis zur dunkeln Rothgluth. Sind gleichzeitig Ammoniaksalze vorhanden, so hat man diese durch vorsichtiges Erhitzen zuvor zu verjagen. Der Rückstand ergiebt die Summe von Chlornatrium und Chlorkalium: NaCl + KCl. Das Salzgemenge wird hierauf in dem Tiegel in wenig Wasser gelöst, mit soviel einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt, dass beide Salze dadurch in die Platindoppelverbindungen übergeführt werden können, und die Mischung im Wasserbade auf ein sehr kleines Volum — nicht bis zur Trockne, da sonst das gebildete Natriumplatinchlorid sein Krystallwasser verliert und dann in Alkohol schwer löslich wird — eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit absolutem Alkohol oder gewöhnlichem Alkohol (90 bis 91 Proc.), dem der fünfte Theil Aether zugesetzt ist, aufgeweicht, das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filter (s. S. 238) gesammelt und mit ätherhaltigem Alkohol von überschüssigem Platinchlorid und Natriumplatinchlorid befreit. Aus der Menge des so erhaltenen Kaliumplatinchlorids ergiebt sich die Menge des Chlorkaliums, nach dem Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte, nach dem Ansatze:

$$\underset{(485,5)}{K^2PtCl^6} : \underset{(149)}{2\,KCl} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x$$

Zieht man dann diese Menge Chlorkalium von der zuvor ermittelten Summe von Chlorkalium und Chlornatrium ab, so ergiebt sich letzteres aus der Differenz.

Ist das Kalium und Natrium oder eines von beiden an Schwefelsäure gebunden, so führt man beide Alkalimetalle zuerst vollständig in neutrale Sulfate über (s. S. 460) und bestimmt so die Summe von $Na^2SO^4 + K^2SO^4$. Man löst dann die Alkalisulfate wieder in Wasser auf, fügt tropfenweise alkalifreies Barytwasser in geringem Ueberschusse zu, leitet Kohlensäure ein, erhitzt zum Kochen (um den Barytüberschuss zu fällen), filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig mit heissem Wasser aus und dampft das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure ein. In letzterer Flüssigkeit ist schliesslich das Kalium und Natrium in Gestalt der Platindoppelsalze, wie oben erörtert ist, von einander zu scheiden.

Auch durch wiederholtes Glühen der in Gestalt der schwefelsauren Salze gewogenen Alkalien mit Chlorammoniumpulver, lassen sich dieselben in Chlorverbindungen überführen. Es wird sich hierbei empfehlen, die schwefelsauren Salze im Tiegel mit einigen Tropfen Wasser aufzuweichen, dann den Salmiak

zuzufügen, vorsichtig zu trocknen und schliesslich schwach zu glühen. Diese Operation ist bis zum constanten Gewichte zu wiederholen und in dem Rückstande dann Kalium und Natrium mittelst Platinchlorid zu trennen. Das als Kaliumplatinchlorid gewogene Kalium ist dann zunächst nach dem Ansatze:

$$\underset{(485,5)}{K^2PtCl^6} : \underset{(174)}{K^2SO^4} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x$$

auf schwefelsaures Kalium umzurechnen, dieses von der ermittelten Summe von $Na^2SO^4 + K^2SO^4$ abzuziehen, um so dann aus der Differenz das Natrium zu finden.

Um geringe Mengen von Chlornatrium (0,5 bis 1 Proc.) neben viel Chlorkalium zu bestimmen (z. B. in dem Stassfurter Chlorkalium), bringe man 10 g des gepulverten Salzes in ein auf 105 ccm gemarktes Kölbchen, löse es in der Wärme in 18 bis 20 ccm Wasser und füge unter Umschwenken so lange Alkohol von 96 Proc. zu, bis das Kölbchen zu $^3/_4$ gefüllt ist. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung mit Alkohol von 96 Proc. bis zur Marke auf, schüttle um, lasse absetzen, filtrire durch ein trockenes Filter und verdampfe 25 bis 50 ccm des Filtrats in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne. In dem Verdampfungsrückstande werde sodann durch schwaches Glühen und Wägen die Summe von $KCl + NaCl$ bestimmt, hierauf die Menge des Chlorkaliums als Kaliumplatinchlorid ermittelt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet (vergl. oben).

Ammonium, NH^4.

In den Verbindungen, welche das Ammoniak: NH^3, bei dem Zusammenkommen mit Säuren durch directe Addition der beiderseitigen Elemente liefert — den Ammoniumverbindungen oder Ammoniaksalzen (s. S. 267) —, nimmt man gewöhnlich einen einwerthigen, die Rolle eines Elementes spielenden, aber nicht isolirbaren Atomcomplex (Radical) NH^4, das Ammonium, an, welches sich den Alkalimetallen sehr ähnlich verhält. Es gleichen diese Ammoniumverbindungen sowohl in ihrem physikalischen, wie auch in ihrem chemischen Verhalten den Verbindungen der Alkalimetalle und von diesen besonders denen des Kaliums, mit welchen sie isomorph sind. In Verbindung mit Quecksilber lässt sich das Ammonium in Gestalt eines Ammoniumamalgams erhalten, welches jedoch rasch in Ammoniak, Quecksilber und Wasserstoff wieder zerfällt. Dasselbe wird als eine voluminöse, teigartige Masse gebildet, wenn Chlorammonium bei Gegenwart von Quecksilber durch den elektrischen Strom zerlegt, oder wenn Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium zusammengebracht wird.

Vorkommen. Von den Verbindungen des Ammoniums findet sich das Carbonat, Nitrit und das Nitrat in kleiner Menge in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen, dem Regen und Schnee. Die Chlorverbindung, Chlorammonium oder Salmiak: NH^4Cl, kommt in den Spalten thätiger Vulkane, im Steinsalz, im Meerwasser, sowie in thierischen Secreten, z. B. in dem Speichel, in dem Magensafte, in dem

Harn etc. vor. Ammoniumverbindungen finden sich ferner in kleiner Menge in der Ackererde, im Thon, im Mergel, im Flusswasser, sowie auch in dem Organismus der Pflanzen.

Der qualitative und der quantitative Nachweis der Ammoniumverbindungen beruht darauf, dass aus denselben durch starke Basen, wie Kalium-, Natriumhydroxyd oder Baryum- und Calciumhydroxyd, Ammoniak: NH^3, entwickelt wird, welches dann in der auf S. 267 bis 272 angegebenen Weise zu erkennen und zu bestimmen ist.

Lithium, Li.

Atomgewicht 7, einwerthig.

Das Lithium wurde im Jahre 1817 von Arfvedson im Petalit entdeckt. Das Metall selbst wurde jedoch erst von Davy und später von Brande (1820) auf elektrolytischem Wege erhalten, um 1855 von Bunsen und Matthiessen, welche es in grösserer Menge darstellten, eingehender untersucht zu werden.

Vorkommen. Das Lithium findet sich in seinen Verbindungen in der Natur in sehr grosser Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleinen Mengen. So kommt es z. B. in vielen Mineralquellen — Karlsbad, Kreuznach, Kissingen, Baden-Baden —, in der Ackerde, in den Pflanzenaschen und auch in der Asche thierischer Substanzen vor. Als Mineral findet sich das Lithium als Begleiter von Kalium, Natrium, Aluminium und anderen Metallen in Gestalt eines Silicates im Lepidolit, Petalit, Spodumen, Lithionglimmer; an Phosphorsäure gebunden neben Eisen und Mangan im Triphyllin.

Darstellung. Das Lithium kann nicht durch Reduction seines kohlensauren Salzes durch Kohle erhalten werden, wohl aber durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorlithium mittelst des elektrischen Stromes.

Eigenschaften. Das Lithium ist ein silberweisses, weiches, geschmeidiges Metall vom specif. Gewichte 0,59 und dem Schmelzpunkte 180°. Es ist das leichteste aller bisher bekannten Metalle — es schwimmt auf Steinöl. Das Lithium zersetzt das Wasser ohne Feuererscheinung. An der Luft oxydirt es sich. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet sich das Metall und verbrennt mit intensivem, weissem Lichte zu Lithiumoxyd. Das Lithium ist nicht destillirbar.

Die Salze des Lithiums sind mit Ausnahme des kohlensauren: Li^2CO^3, und phosphorsauren Lithiums: Li^3PO^4, in Wasser leicht löslich. Die Lithiumsalze ertheilen der Flamme eine intensiv purpurrothe Färbung; das Spectrum der Lithiumflamme enthält eine carminrothe und eine orangerothe Linie (siehe Spectraltafel). Die purpurrothe Färbung der Lithiumflamme wird durch die gleichzeitige Gegenwart von Kaliumsalzen nicht verdeckt, wohl aber durch die der Natriumsalze. Bei Be-

trachtung durch eine dünne Schicht Indigolösung bleibt die Lithiumflamme sichtbar, während die Natriumflamme verschwindet. Durch dickere Schichten von Indigolösung oder durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet auch die Lithiumflamme, wogegen die Kaliumflamme sichtbar bleibt.

Platinchlorid und Weinsäure verursachen in den Lösungen der Lithiumsalze keine Fällung, dagegen werden dieselben von Natriumcarbonat in nicht zu verdünnter Lösung, von Natriumphosphat sogar in verdünnter Lösung gefällt.

Die quantitative Bestimmung des Lithiums geschieht in Gestalt des phosphorsauren Salzes: Li^3PO^4, welches in ammoniakhaltigem Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Rubidium, Rb.

Atomgewicht 85,2, einwerthig.

Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 mittelst der Spectralanalyse entdeckt.

Vorkommen. Das Rubidium findet sich in der Natur in seinen Salzen, als Begleiter des Kaliums, in sehr grosser Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleiner Menge. So findet es sich z. B. im Lepidolit und im Lithionglimmer; in vielen Mineralwässern, besonders den Salzsoolen von Dürkheim und Nauheim; in den Abraumsalzen zu Stassfurt, sowie in den Aschen der Pflanzen.

Eigenschaften. Das metallische Rubidium, welches wie das Kalium durch Destillation eines innigen Gemenges von Rubidiumcarbonat und Kohle bereitet wird, bildet ein silberweisses, bei — 10° noch wachsartig weiches Metall vom specif. Gewichte 1,52 und dem Schmelzpunkte 38,5°. Schon unterhalb der Glühhitze verflüchtigt es sich mit blaugrünem Dampfe. An der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, ebenso verbrennt es auch mit violetter Flamme, wenn es auf Wasser geworfen wird.

Die Rubidiumsalze sind denen des Kaliums sehr ähnlich. Sie färben die Flamme violett und werden in ihren Lösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure gefällt. Das Spectrum der Rubidiumflamme zeigt zwei indigoblaue und zwei rothe Linien (s. Spectraltafel).

Cäsium, Cs.

Atomgewicht 133, einwerthig.

Das Cäsium ist im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff mittelst der Spectralanalyse in den Mutterlaugen der Dürkheimer Soole entdeckt worden.

Vorkommen. Das Cäsium findet sich im gebundenen Zustande in sehr kleinen Mengen, aber sehr verbreitet in der Natur, und zwar meist zusammen mit dem Rubidium als ein Begleiter des Kaliums. Am reichlichsten findet es sich in dem auf der Insel Elba vorkommenden Cäsium-Aluminiumsilicate Pollux.

Eigenschaften. Das Cäsiummetall ist bis jetzt noch nicht isolirt worden. Es ist das elektropositivste aller Elemente. Seine Salze gleichen denen des Kaliums und Rubidiums und zeigen gegen Reagentien ein den Verbindungen dieser Metalle sehr ähnliches Verhalten. Die Flamme wird durch Cäsiumsalze ebenfalls violett gefärbt. Im Spectrum charakterisiren sich die Cäsiumsalze durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive orangerothe Linie.

Verbindungen der Alkalimetalle und des Ammoniums.

a. Wasserstoffverbindungen.

Kalium und Natrium vereinigen sich mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 300 bis 400° zu Verbindungen der Zusammensetzung K^2H und Na^2H. Dieselben bilden silberweisse, stark glänzende, metallische Massen.

b. Halogenverbindungen.

1) Chloride.

KCl	$NaCl$	NH^4Cl	$LiCl$
Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorammonium	Chlorlithium

Die Chloride der Alkalimetalle entstehen bei der Neutralisation der entsprechenden Hydroxyde, Carbonate und Bicarbonate mit Salzsäure.

Chlorkalium, KCl.

Moleculargewicht: 74,5.

(In 100 Thln., K: 52,35, Cl: 47,65.)

Syn.: *Kalium chloratum*, *Kali muriaticum*, *Sal digestivum s. febrifugum Sylvii.*

Geschichtliches. Das Chlorkalium wurde lange Zeit als nicht wesentlich verschieden von dem Chlornatrium betrachtet. Sylvius de le Boë wandte es zuerst medicinisch als *Sal febrifugum* oder *digestivum* an.

Vorkommen. Das Chlorkalium findet sich in der Natur als Sylvin in Krystallen des regulären Systemes, besondes in Stassfurt. In kleinerer Menge kommt es im Meerwasser, in den Salzsoolen, in den natürlichen Wässern, in der Asche der Landpflanzen, sowie im thierischen Organismus, vor. Als Doppelverbindung mit Chlormagnesium ist es als Carnallit: $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$, in den Stassfurter Abraumsalzen in grosser Menge vorhanden.

Darstellung. Das Chlorkalium kann bereitet werden durch Neutralisation einer wässerigen, in einer geräumigen Porcellanschale im Wasserbade

erhitzten Lösung von reinem Kaliumcarbonat, mit Salzsäure. 100 Thle. reines Kaliumcarbonat werden hierzu etwa 211,5 Thle. officineller reiner Salzsäure (25 Proc. HCl) erfordern:

K^2CO^3	+	$2HCl$	=	$2KCl$	+	CO^2	+	H^2O
Kalium-carbonat (138)		Chlorwasserstoff (73 = 292 v. 25 Proc.)		Chlorkalium (149)		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

Die neutrale Lösung ist alsdann zu filtriren und zur Krystallisation einzudampfen. An Stelle von reinem Kaliumcarbonat kann auch saures Kaliumcarbonat, *Kalium bicarbonicum*, zur Darstellung des Chlorkaliums zur Verwendung kommen, von welchem 100 Thle. 146 Thle. officineller reiner Salzsäure neutralisiren.

100 Thle. K^2CO^3 liefern theoretisch 107,9 Thle. KCl:

$$K^2CO^3 : 2KCl$$
$$138 : 149 = 100 : x; \quad x = 107,9.$$

100 Thle. $KHCO^3$ werden 74,5 Thle. KCl liefern:

$$KHCO^3 : KCl$$
$$100 : 74,5 = 100 : x; \quad x = 74,5.$$

Auch durch Umkrystallisation des in Stassfurt aus dem Carnallit in grossen Mengen bereiteten Chlorkaliums lässt sich leicht ein reines Präparat erhalten.

Behufs Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit wird letzterer im zerkleinerten Zustande mit $^3/_4$ Thln. Wasser angerührt und in dieses Gemenge einige Zeit lang gespannter Wasserdampf eingeleitet. Hierdurch wird eine Spaltung des Carnallits in seine beiden Bestandtheile: Chlorkalium und Chlormagnesium, bewirkt. Lässt man daher die geklärte heisse Lösung in Krystallisationsgefässen erkalten, so scheidet sich das schwerer lösliche Chlorkalium in Krystallen aus, während das leichter lösliche Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt. Durch Abtropfenlassen der Mutterlauge, Auswaschen des Salzes mit wenig kaltem Wasser und eventuelles Umkrystallisiren lässt sich dann das Chlorkalium weiter reinigen.

Eigenschaften. Das Chlorkalium bildet farblose, luftbeständige Krystalle des regulären Systems (Würfel oder Combinationen von Würfel mit Octaëder), welche in 3 Thln. kalten und in circa 2 Thln. kochenden Wassers löslich sind: 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 33,4 Thle., bei 100° 56,15 Thle. KCl. In Alkohol und in concentrirter Salzsäure ist dasselbe unlöslich. Das specifische Gewicht des Chlorkaliums beträgt bei 15° 1,945 (Wasser = 1). Bei Glühhitze schmilzt das Chlorkalium und verflüchtigt sich allmälig. Löst man Chlorkalium in der vierfachen Menge kalten Wassers auf, so findet eine Temperaturerniedrigung um 11° C. statt. Chlornatrium veranlasst unter gleichen Verhältnissen nur eine Temperaturerniedrigung um 2°.

Prüfung. Das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Chlorkalium sei vollkommen weiss und trocken. Es löse sich in Wasser klar auf und zeige neutrale Reaction. Die weitere Reinheit ergiebt sich durch das Klarbleiben der Lösung (1 : 10) nach Zusatz: von Chlorbaryum — schwefelsaures Salz —; von Natriumcarbonat — Calcium- oder Magnesiumverbindungen —; von starkem Schwefelwasserstoffwasser, sowie von Schwefelammonium — Metalle. Einige Körnchen des Salzes mittelst eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende

Flamme gebracht, sollen keine oder doch nur eine ganz vorübergehende Gelbfärbung der Flamme veranlassen — Chlornatrium.

Die Bestimmung des Gehaltes des käuflichen (Stassfurter-) Chlorkaliums an KCl ist in folgender Weise auszuführen: 10 g der gut gemischten Probe werden in einen 500 ccm-Kolben gebracht, in Wasser gelöst und die Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Umschütteln werde filtrirt, von dem Filtrate 20 ccm (= 0,4 g des angewendeten Chlorkaliums) abgemessen, dieselben in einer Porcellanschale mit 7 ccm reiner Platinchloridlösung (10 g Platin in 100 ccm) versetzt und die Mischung zur Syrupconsistenz im Wasserbade eingedampft. Der erkaltete Rückstand werde mit 10 ccm Alkohol von 96 Proc. aufgeweicht und das Kalium als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht (vergleiche S. 462).

Anwendung. Das Chlorkalium findet nur noch wenig Anwendung zu arzneilichen Zwecken, dagegen dient es in grossen Mengen zur Darstellung des Kaliumnitrats, des Kaliumchlorats, des Kaliumcarbonats (siehe dort), sowie in geringerer Reinheit als Düngesalz.

Specifisches Gewicht der wässerigen Chlorkaliumlösung bei 15° C., nach Gerlach.

Procente KCl	Specifisches Gewicht	Procente KCl	Specifisches Gewicht	Procente KCl	Specifisches Gewicht
1	1,00650	9	1,05914	17	1,11465
2	1,01300	10	1,06580	18	1,12179
3	1,01950	11	1,07271	19	1,12894
4	1,02600	12	1,07962	20	1,13608
5	1,03250	13	1,08654	21	1,14348
6	1,03916	14	1,09345	22	1,15088
7	1,04582	15	1,10036	23	1,15828
8	1,05248	16	1,10750	24	1,16568

Chlornatrium: NaCl.

Moleculargewicht: 58,5.

(In 100 Thln., Na: 39,31, Cl: 60,69.)

Syn.: *Natrium chloratum, Natrium muriaticum, Sal commune s. culinare,* Kochsalz.

Geschichtliches. Das Chlornatrium ist als Kochsalz schon seit den ältesten Zeiten bekannt und als solches im Gebrauche.

Vorkommen. Das Chlornatrium findet sich in der Natur in grosser Menge und in grosser Verbreitung. So kommt es in fester Gestalt vor

als Steinsalz (*Sal gemmae*), in mächtigen Lagern in Wieliczka, Berchtesgaden, Hall, Erfurt, Stassfurt, Sperenberg etc., gelöst in den Salzsoolen, in dem Meerwasser, sowie in kleiner Menge in allen natürlichen Wässern, in dem pflanzlichen und in dem thierischen Organismus.

Gewinnung. a. Gewöhnliches Kochsalz.

Die Gewinnung des Kochsalzes ist je nach der Art seines natürlichen Vorkommens eine verschiedene. Da wo das Chlornatrium rein und in fester Gestalt in grossen Lagern — Steinsalzlagern — vorkommt, wird es direct bergmännisch gewonnen. Bilden diese natürlichen Salzlager dagegen nicht dichte Massen, sondern ist das Salz durch beigemengten Thon, Gyps und ähnliches Gestein verunreinigt, so wird es durch Wasser ausgelaugt, und die gesättigte Lösung nach dem Klären eingedampft — versotten.

Aus den natürlichen Salzsoolen oder Salzquellen, welche ihre Entstehung dem Umstande verdanken, dass unterirdisches Wasser in die Salzlager eindringt, hier Salz in grösserer oder geringerer Menge löst, und diese Salzlösung dann durch den natürlichen Wasserdruck an die Oberfläche der Erde tritt oder sich in der Tiefe ansammelt, — wird das Kochsalz, wenn die Lösung gesättigt oder nahezu gesättigt ist (Gehalt von etwa 25 Proc. $NaCl$), nach dem Klären, durch directes Eindampfen in grossen, flachen eisernen Pfannen gewonnen. Die Verdampfung geschieht zunächst bei lebhaftem Feuer, bis sich eine Krystallhaut von Kochsalz zu bilden anfängt, alsdann mässigt man dasselbe, um die Bildung grösserer Würfel durch eine langsame Verdampfung zu fördern. Während der ersten Periode scheiden sich die Unreinigkeiten der Soole, wie Gyps, Calciumcarbonat, Natriumsulfat theils als Schaum, theils als Schlamm ab, und werden vor dem weiteren Eindampfen durch Abschöpfen oder Herauskrücken entfernt. Das bei dem weiteren Verdampfen sich ausscheidende Kochsalz wird alsdann an den Rand der Pfanne gezogen, von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen möglichst befreit und schliesslich getrocknet.

Sind die Salzsoolen weniger concentrirt, nicht siedewürdig, so löst man entweder unreines Steinsalz darin auf, reichert sie an, oder man concentrirt dieselben, indem man sie wiederholt langsam über Dornenwände fliessen lässt, sie in sogenannten Gradirwerken gradirt. An diesen Dornen scheiden sich dann bei dem Concentrirterwerden der Soole die Verunreinigungen derselben, wie das gelöste Calciumcarbonat, der Gyps etc., ab.

Aus dem Meerwasser wird das Kochsalz in den südlichen Ländern durch freiwilliges Verdunsten desselben in flachen Bassins — Salzgärten — und Abschöpfen des sich an der Oberfläche ausscheidenden Chlornatriums gewonnen. In kalten Gegenden concentrirt man das Salzwasser durch Gefrierenlassen und Herausnehmen des Eises, und dampft dann schliesslich die Lösungen ein.

b. Reines Kochsalz, *Natrium chloratum purum.*

Das in wohl ausgebildeten, farblosen Würfeln sich findende Steinsalz ist nahezu reines Chlornatrium. Künstlich erhält man dasselbe durch Neutralisation einer heissen Lösung von reinem Natriumcarbonat mit reiner Salzsäure, Filtriren der Lösung und Eindampfen derselben im Dampfbade zur Trockne. 100 Thle. krystallisirtes Natriumcarbonat werden zur Neutralisation ungefähr 102 Thle. officineller Salzsäure (25 Proc. HCl) erfordern:

$$(Na^2CO^3 + 10H^2O) + 2HCl = 2NaCl + CO^2 + 11H^2O$$

Natriumcarbonat	Chlorwasserstoff	Chlornatrium	Kohlensäureanhydrid	Wasser
(286)	(73 = 292 v. 25 Proc.)	(117)		

Die Ausbeute an NaCl beträgt aus 100 Thln. krystallisirten Natriumcarbonats theoretisch 40,9 Thle.:

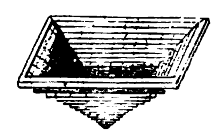
$$[Na^2CO^3 + 10H^2O] : 2\,NaCl$$
$$286 : 117 = 100 : x; \quad x = 40,9.$$

Um aus gewöhnlichem Kochsalz reines Chlornatrium darzustellen, versetze man die wässerige Lösung desselben tropfenweise mit so viel Chlorbaryumlösung, bis alles Natriumsulfat zersetzt ist, lasse die Mischung absetzen, filtrire und versetze das erwärmte Filtrat mit Natriumcarbonatlösung im Ueberschusse. Nach 24stündigem Stehen filtrire man die Flüssigkeit, neutralisire das Filtrat mit Salzsäure und verdampfe die Lösung zur Trockne.

Auch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung wird aus kalt gesättigter, filtrirter Kochsalzlösung (36 : 100) reines Chlornatrium abgeschieden.

Eigenschaften. Das Chlornatrium krystallisirt unter gewöhnlichen Verhältnissen aus wässeriger Lösung in farblosen, luftbeständigen, wasserfreien Würfeln, welche sich bei langsamer Verdunstung zu einer hohlen vierseitigen Pyramide mit treppenförmigen Wänden gruppiren (Fig. 139). Das natürlich vorkommende Steinsalz bildet grosse, farblose, durchsichtige Würfel. Dieselben erscheinen bisweilen, in Folge eigenthümlicher optischer Verhältnisse (vielleicht auch in Folge organischer Beimengungen), intensiv blau gefärbt. Erhitzt man die Kochsalzkrystalle, so zerknistern, decrepitiren sie in Folge der in den Hohlräumen mechanisch eingeschlossenen Mutterlauge. Bei Glühhitze schmilzt das Chlornatrium und verdampft allmälig. In kaltem und in warmem Wasser ist das Chlornatrium nahezu gleich löslich, indem 100 Thle. Wasser von 0° 35,52, von 15° 36 und von 100° 39,61 Thle. Chlornatrium lösen. In Alkohol ist es unlöslich.

Fig. 139.



Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei

— 15°	0°	5°	9°	14°	25°	40°	50°	60°	70°
32,73	35,52	35,63	35,74	35,87	36,13	36,64	36,98	37,25	37,88

80°	90°	100°	109,7°
38,22	38,87	39,61	40,35 Thle. NaCl.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung enthält somit in 100 Thln. 26,5 Thle. Chlornatrium. Unter — 10° krystallisirt das Chlornatrium in grossen sechsseitigen Tafeln, denen die Formel $NaCl + 2\,H^2O$ zukommt. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandeln sich dieselben wieder in wasserfreie Würfel. Aus Harn krystallisirt das Chlornatrium bisweilen in wasserfreien Octaëdern. Dieselbe Aenderung in der Krystallform wird auch durch die Anwesenheit von Aetznatron und von anderen Salzen veranlasst. In Folge dessen kommt das Steinsalz zuweilen auch in Octaëderform vor.

Anwendung. Das Chlornatrium ist ein auf längere Zeit nicht zu entbehrendes Genussmittel. Es dient zur Darstellung von Salzsäure,

Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Salmiak und anderen Präparaten, sowie zu vielen technischen Zwecken.

Specifisches Gewicht der wässerigen Chlornatriumlösung bei 15° C., nach Gerlach.

Procente NaCl	Specifisches Gewicht	Procente NaCl	Specifisches Gewicht	Procente NaCl	Specifisches Gewicht
1	1,00725	10	1,07335	19	1,14315
2	1,01450	11	1,08097	20	1,15107
3	1,02174	12	1,08859	21	1,15931
4	1,02899	13	1,09622	22	1,16755
5	1,03624	14	1,10384	23	1,17580
6	1,04366	15	1,11146	24	1,18404
7	1,05108	16	1,11938	25	1,19228
8	1,05851	17	1,12730	26	1,20098
9	1,06593	18	1,13523	26,395	1,20433

Prüfung. a) Gewöhnliches Kochsalz.

Das als Speisesalz verwendete Chlornatrium ist stets verunreinigt mit kleinen Mengen der Chlor- und Schwefelsäureverbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Die normale Beschaffenheit ergiebt sich durch folgende Merkmale:

Es sei vollkommen weiss und trocken, und besitze einen rein salzigen, durchaus nicht bitteren Geschmack (Chlormagnesium). Bei der Aufbewahrung an der Luft werde es nicht feucht (Chlormagnesium, Chlorcalcium). In Wasser löse es sich möglichst klar und mit neutraler Reaction auf; jedenfalls betrage das Ungelöste nicht mehr als $^1/_{10}$ Proc. Der durch Natriumcarbonat in der Lösung hervorgerufene Niederschlag von Calcium- und Magnesiumcarbonat betrage nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen nicht mehr als 1 bis 1,5 Proc. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit schwanke zwischen 2 und 5 Proc.

Das Speisesalz sei ferner metallfrei. Eine klare, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung zeige daher nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff, selbst bei längerem Stehen, keine farbige Trübung; Schwefelammonium veranlasse nur eine sehr geringe Färbung — Eisen.

b) Reines Chlornatrium, *Natrium chloratum purum*.

Dasselbe sei ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in 2,8 Thln. Wasser von 15° vollkommen klar und mit neutraler Reaction löse. Die Lösung (1 : 20) werde weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt — Metalle. Ebenso wenig werde die Lösung desselben (1 : 20) durch Chlorbaryum, nach Zusatz von etwas Salzsäure — schwefelsaures Salz —, noch durch Natriumcarbonat — Chlorcalcium, Chlormagnesium —, noch durch Ammoniumoxalat — Calciumverbindungen —, noch durch verdünnte Schwefelsäure — Chlorbaryum — verändert.

Eine concentrirte Lösung des reinen Chlornatriums gebe auf Zusatz von Platinchlorid, selbst bei längerer Aufbewahrung, keine gelbe, körnig-krystallinische Fällung von Kaliumplatinchlorid — Kalisalze.

Eine Probe der Lösung werde durch einen Tropfen verdünnter Indigolösung blau gefärbt und es verschwinde die Färbung auch nicht nach Zusatz eines Ueberschusses von chemisch reiner Schwefelsäure und Erwärmen der Mischung im Wasserbade — salpetersaures Salz.

Chlorammonium: NH^4Cl.

Moleculargewicht: 53,5.

(In 100 Thln., NH^4: 33,65, Cl: 66,35, oder NH^3: 31,78, HCl: 68,22.)

Syn.: *Ammonium chloratum*, *Ammonium hydrochloratum*, *Ammonium muriaticum*, *Ammoniacum hydrochloratum*, *Sal ammoniacum*, Salmiak.

Geschichtliches. Schon Herodot (5. Jahrh. v. Chr.) und später Strabo (Anfang unserer Zeitrechnung) erwähnen des Salzes, welches sich bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien findet. Sehr häufig wurde jedoch dieses ammonische Salz mit Steinsalz verwechselt. Erst Geber (8. Jahrh.) erwähnt den Salmiak in unzweifelhafter Weise.

Vorkommen. Der Salmiak findet sich in kleiner Menge in der Natur fertig gebildet in der Nähe thätiger Vulcane, im Steinsalz, in manchen Steinkohlen (in Folge dessen als Efflorescenz auf Steinkohlenfeldern, z. B. bei Zwickau), sowie gelöst im Meerwasser und im Thierkörper.

Bildung. Das Chlorammonium bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina von Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas. In früherer Zeit wurde Salmiak hauptsächlich in Aegypten, durch Sublimation des Russes, welcher sich bei dem Verbrennen des Kameelmistes bildete, dargestellt. Jetzt bereitet man denselben entweder aus den wässerigen, unreines Ammoniumcarbonat enthaltenden Flüssigkeiten, welche bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen — als Nebenproducte der Knochenkohle- und Blutlaugensalzfabrikation — gewonnen werden, oder aus den Condensations- und Waschwässern der Leuchtgasfabriken — dem Theer- oder Gaswasser —, die neben Ammoniumcarbonat, Schwefelammonium, Rhodanammonium, Cyanammonium etc. enthalten.

Gewinnung. Die oben erwähnten Flüssigkeiten werden entweder direct mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, oder man treibt aus denselben das Ammoniak durch Erhitzen mit Kalkmilch aus, und leitet dieses in verdünnte Salzsäure. Der so gewonnene Rohsalmiak wird nach Zusatz von etwas Kohle und Ammoniumphosphat oder saurem Calciumphosphat — um das Eisen zurückzuhalten — der Sublimation unterworfen. Hat man die Gaswässer etc. mit Schwefelsäure neutralisirt, so wird das so resultirende Ammoniumsulfat nach Zusatz einer äquivalenten Menge von Chlornatrium sublimirt:

$$\underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH^4)^2SO^4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Chlorammonium}}{2\,NH^4Cl}$$

Die Sublimation des Salmiaks geschieht entweder in gusseisernen Kesseln, welche mit einem gewölbten Deckel von demselben Materiale verschlossen werden, oder in Töpfen aus Steinzeug, die man mit einem blumentopfartigen Gefässe bedeckt. Für beide Apparate muss der zu sublimirende Salmiak zuvor durch Trocknen vollständig von Wasser befreit sein, und alsdann die Temperatur während der Sublimation mit grosser Sorgfalt regulirt werden.

Das so erzeugte Sublimat von Salmiak bildet weisse, feste Massen, mit faserig-krystallinischem Bruche. Dieselben besitzen die Form der zur Condensation verwendeten Gefässe.

Um diese festen, nur schwierig zu pulvernden Massen in ein feines, krystallinisches Pulver zu verwandeln, löst man die möglichst zerkleinerten Kuchen in etwas mehr als dem gleichen Gewichte kochenden Wassers auf, filtrirt siedend heiss und rührt die klare Lösung bis zum Erkalten häufig um. Das auf diese Weise sich ausscheidende Krystallmehl ist auf einem Trichter zu sammeln, durch Abtropfenlassen möglichst von anhaftender Salmiaklösung zu befreien und dann zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Krystallisation erzielt werden. Die letzten Reste derselben können zur Darstellung von Salmiakgeist oder als *Solutio ammonii hydrochlorati* Verwendung finden. Im letzteren Falle ist die Lösung bis auf ein specifisches Gewicht von 1,0593, entsprechend einem Gehalte von 1 Thl. festem Chlorammonium in 5 Thln. Lösung (1 : 4) zu verdünnen.

Das Pulverisiren des Salmiaks ist in einem erwärmten, blanken Stahl- oder Steinmörser vorzunehmen.

Eigenschaften. Der Salmiak kommt im Handel entweder in runden, concav-convexen Kuchen von faserig-krystallinischem Gefüge — sublimirter Salmiak — oder in Gestalt eines weissen, aus kleinen, meist undeutlich ausgebildeten Octaëdern oder Würfeln bestehenden Krystallmehles vor — krystallisirter Salmiak. Die aus Wasser abgeschiedenen Krystalle besitzen meist eine federbartartige Gruppirung. Erhitzt, sublimirt der Salmiak, ohne vorher zu schmelzen, und zerfällt dabei theilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff, Körper, die bei Abnahme der Temperatur sich jedoch wieder vereinigen — Dissociation. Die Dichte des Salmiakdampfes beträgt daher nur $0,92 = \frac{1,25 + 0,59}{2} = \frac{NH^3 + HCl}{2}$, während sie der Theorie nach 1,84 betragen sollte. Der Salmiak löst sich unter Bindung von Wärme in 2,83 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15°) und in etwas mehr als 1 Thl. Wasser von 100° auf.

Nach Alluard lösen 100 Thle. Wasser bei 718 mm Druck und

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
28,4	32,84	37,28	41,72	46,16	50,6	55,04	59,48	63,92	68,36	72,8	77,24 Thle. NH^4Cl.

In Weingeist ist er wenig löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral, kocht man sie aber einige Zeit,

oder leitet man durch dieselbe anhaltend einen Luftstrom, so entweicht etwas Ammoniak und die Lösung nimmt alsdann in Folge eines Gehaltes an freier Salzsäure eine saure Reaction an. Bei längerer Aufbewahrung bei Luftzutritt erleidet die wässerige Salmiaklösung durch Pilzvegetationen eine Zersetzung.

Die leichte Zersetzbarkeit des Salmiaks bedingt, dass alle in Salzsäure löslichen Metalle und Metalloxyde durch Salmiak in der Wärme angegriffen werden. Die Nitrate, Sulfate und Carbonate der Alkalimetalle werden durch schwaches Glühen mit Salmiak in Chloride übergeführt.

Anwendung. Das Chlorammonium dient als Arzneimittel, als Reagens in der analytischen Chemie, zur Darstellung von Salmiakgeist und von Ammoniaksalzen, zum Löthen etc.

Prüfung. Der Salmiak sei vollständig farb- und geruchlos; er verändere sich an der Luft nicht und verflüchtige sich beim Erhitzen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen oder dabei eine Schwärzung zu zeigen. Derselbe löse sich in Wasser klar[1]) und farblos (1:4) zu einer neutralen Flüssigkeit auf. Je eine Probe der wässerigen Lösung (1 : 20) werde weder durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff, noch durch Zusatz von Schwefelammonium verändert — Metalle —, noch erleide dieselbe durch Salzsäure enthaltende Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen, eine Trübung — Ammoniumsulfat. Der Salmiak enthalte nur Spuren von Eisenchlorid, was sich dadurch kenntlich macht, dass die wässerige Lösung desselben (1 : 20) durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung erst nach einiger Zeit blassbläulich gefärbt wird, Schwefelcyankaliumlösung nur eine schwache Rosafärbung hervorruft.

Der Salmiak sei frei von Chlorbaryum, welches sich leicht durch eine Trübung erkennen lässt, die in einer wässerigen Lösung desselben (1 : 20) auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, meist erst nach einiger Zeit, eintritt.

Der Salmiak sei ferner frei von Schwefelcyanammonium und Cyanammonium. Die Anwesenheit des Schwefelcyanammoniums lässt sich leicht durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung zu der im Verhältniss von 1 : 20 bereiteten Salmiaklösung erkennen: es trete keine Rothfärbung ein. Diese Rothfärbung wird am schärfsten hervortreten, wenn man einer der Salmiaklösung gleichen Menge destillirten Wassers eine gleiche Menge Eisenchloridlösung zusetzt, und dann diese Färbung mit der in der Salmiaklösung hervorgerufenen vergleicht:

$$6\,NH^4CNS + Fe^2Cl^6 = 6\,NH^4Cl + Fe^2(CNS)^6$$

Schwefelcyanammonium — Eisenchlorid — Chlorammonium — Rhodaneisen

Das Cyanammonium: NH^4CN, wird erkannt, indem man der Salmiaklösung (1 : 20) etwas Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung zufügt, dann so viel Natronlauge zugiebt, bis die umgeschüttelte Lösung alkalisch reagirt, und schliesslich das Gemisch mit Salzsäure sauer macht. Es trete auch nach längerer Zeit keine blaugrüne, sich allmälig in Gestalt von blauen Flocken — Berlinerblau — absetzende Färbung ein (s. S. 253).

1 g Salmiak mit wenig Salpetersäure im Wasserbade eingedampft, hinterlasse einen rein weissen, beim Glühen ohne Schwärzung flüchtigen Rückstand — organische Beimengungen.

---

[1]) Der Salmiak enthält zuweilen kleine Mengen von Baryumsulfat.

Specifisches Gewicht der Chlorammoniumlösung bei 15° C., nach Gerlach.

Procente NH^4Cl	Specifisches Gewicht	Procente NH^4Cl	Specifisches Gewicht	Procente NH^4Cl	Specifisches Gewicht
1	1,00316	10	1,03081	19	1,05648
2	1,00632	11	1,03370	20	1,05929
3	1,00948	12	1,03658	21	1,06204
4	1,01264	13	1,03947	22	1,06479
5	1,01580	14	1,04325	23	1,06754
6	1,01880	15	1,04524	24	1,07029
7	1,02180	16	1,04805	25	1,07304
8	1,02481	17	1,05086	26	1,07375
9	1,02781	18	1,05367		

Chlorlithium: LiCl. Wasserfreie, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol und in einem Gemische von Alkohol und Aether lösliche Octaëder (Trennung von den übrigen Chloriden). Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich unter + 10° mit 2 Molecülen Krystallwasser als $LiCl + 2H^2O$ ab.

Chlorrubidium: RbCl. Glasglänzende, luftbeständige, wasserfreie Würfel, die in Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das Chlorkalium. Erhitzt, schmelzen sie leicht und verflüchtigen sich.

Chlorcäsium: CsCl. Wasserfreie, undeutlich ausgebildete, zerfliessliche Würfel, welche leicht schmelzen und sich verflüchtigen. Mit einer salzsauren Lösung von Antimonchlorür giebt das Chlorcäsium zum Unterschiede von den übrigen Chloralkalien eine krystallinische Fällung: Cäsium-Antimonchlorür, $CsCl + SbCl^3$.

2) Bromide.

KBr	$NaBr + 2H^2O$	NH^4Br	LiBr
Bromkalium	Bromnatrium	Bromammonium	Bromlithium

Die Bromide der Alkalimetalle entstehen durch Neutralisation der entsprechenden Hydroxyde, Carbonate oder Bicarbonate mit Bromwasserstoffsäure, durch Wechselwirkung von Eisenbromür mit Alkalicarbonat, sowie durch Einwirkung von Brom auf die erwärmten Lösungen der Hydroxyde (neben Alkalibromat).

Bromkalium: KBr.

Moleculargewicht: 119.

(In 100 Thln., K: 32,78, Br: 67,22.

Syn.: *Kalium bromatum, Kalium hydrobromicum, Kalium hydrobromatum.*

Geschichtliches. Das Bromkalium ist zuerst im Jahre 1826 von Balard dargestellt worden.

Darstellung. a) 1 Thl. Eisenfeile oder 1 Thl. Eisenpulver wird in einem Kolben mit 10 Thln. Wasser übergossen und alsdann an einem gut ventilirten Orte, unter Umschütteln, 2 Thle. Brom in kleinen Quantitäten eingetragen. Man wartet mit dem Eintragen jeder neuen Portion Brom, bis sich die anfänglich braun gefärbte Lösung wieder vollkommen entfärbt hat:

Fe	+	$2Br$	=	$FeBr^2$
Eisen		Brom		Eisenbromür
(56)		(160)		(216)

Die auf diese Weise schliesslich erhaltene blassgrüne Auflösung von Eisenbromür wird, ohne zuvor das überschüssige Eisen abzufiltriren, in einer Porcellanschale oder in einem eisernen Kessel zum Sieden erhitzt und hierzu dann unter Umrühren so viel einer Lösung von reinem Kaliumcarbonat zugefügt, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt (circa 1,80 Thle. *Kali carb. pur.* in 10 Thln. Wasser gelöst):

$FeBr^2$	+	K^2CO^3	=	$2KBr$	+	$FeCO^3$
Eisen-bromür		Kalium-carbonat		Brom-kalium		Ferro-carbonat
(216)		(138)		(238)		

Das ganze Gemisch lässt man alsdann noch einige Zeit kochen, um das zunächst sich abscheidende, schmutziggrüne, voluminöse Ferrocarbonat grösstentheils in das compactere, schwarzbraune Eisenoxyduloxyd zu verwandeln. Es geschieht dies unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid. Hierauf lässt man absetzen, bringt die klare Flüssigkeit möglichst vollständig auf ein Filter oder auf ein Colatorium, kocht den Eisenrückstand noch einmal mit Wasser aus und befreit ihn schliesslich durch Auswaschen mit heissem destillirtem Wasser vollständig von Bromkalium. Die gesammte Bromkaliumlösung, welche auf diese Weise erhalten wird, ist nach dem Filtriren im Wasserbade zur Krystallisation einzudampfen.

Die nach Abscheidung der ersten, bezüglich der zweiten Krystallisation resultirende Mutterlauge ist vor dem weiteren Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure zu neutralisiren.

b) In ein beliebiges Quantum von erwärmter, verdünnter, chlorfreier Kalilauge wird unter Umrühren so lange Brom in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit eine dauernde blassgelbliche Färbung angenommen hat:

$6KOH$	+	$6Br$	=	$5KBr$	+	$KBrO^3$	+	$3H^2O$
Kalium-hydroxyd		Brom		Bromkalium		Kalium-bromat		Wasser
(336)		(480)		(595)		(167)		

Die so erhaltene Lösung wird unter Zusatz von etwas gepulverter Holzkohle ($^1/_{10}$ vom angewendeten Brom) zur Trockne verdampft und dann die Salz-

masse behufs Reduction des Kaliumbromats in einem Porcellantiegel oder bei grösseren Mengen in einem gusseisernen Gefässe schwach geglüht:

$$KBrO^3 + 3C = KBr + 3CO.$$

Das Kaliumbromat geht bei schwacher Rothgluth auch ohne Kohlezusatz bereits in Bromkalium über:

$$KBrO^3 = KBr + O^3.$$

Die geglühte Masse ist mit Wasser auszulaugen und die Lösung nach dem Filtriren zur Krystallisation einzudampfen. Die Ausbeute an Bromkalium beträgt der Theorie nach aus 100 Thln. Brom 148,75 Thle. Bromkalium:

$$\begin{array}{lll} Br & : & KBr \\ 80 & : & 119 = 100 : x; \quad x = 148{,}75. \end{array}$$

In praxi erhält man natürlich etwas weniger.

Für die Darstellung des Bromkaliums in kleineren Mengen empfiehlt sich die Bereitung desselben aus Eisenbromür. Die Darstellung im Grossen pflegt nach der unter b) angegebenen Methode zu geschehen. Die Darstellung des Bromkaliums durch Wechselwirkung von Brombaryum mit Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat, sowie durch Einwirkung von Brom auf Kaliumbicarbonat bietet für die Praxis keinerlei Vortheile im Vergleich zu den unter a) und b) beschriebenen Methoden.

Eigenschaften. Das Bromkalium krystallisirt in luftbeständigen, farblosen, glänzenden Würfeln, welche bei 15° unter Erzeugung einer starken Temperaturerniedrigung sich in $1^1/_2$ Thln. Wasser, bei 100° in 1 Thl. Wasser lösen. Nach Kremers löst sich 1 Thl. Bromkalium bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100° in
1,87	1,55	1,34	1,18	1,07	0,98 Thln. Wasser.

In Alkohol löst sich das Bromkalium im Verhältniss von 1 : 180. Das specifische Gewicht des Salzes beträgt 2,7 bei 15°. Bei Rothgluthhitze schmilzt das Bromkalium; bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich dasselbe. Die wässerige Lösung desselben ist farb- und geruchlos; sie besitzt neutrale Reaction und einen stechend salzigen Geschmack. Quecksilberoxydul- und Bleisalzlösungen veranlassen weisse Fällungen der entsprechenden Brommetalle; Silberlösung bewirkt einen gelben Niederschlag von Bromsilber, welches sich in Ammoniak nur langsam auflöst. Verdünnte Quecksilberchloridlösung ruft keine Fällung hervor; vermischt man dagegen gesättigte Lösungen von Bromkalium und von Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberbromid: $HgBr^2$ (Unterschied von Jodkalium).

Salpetersaures Palladiumoxydul erzeugt in Bromkaliumlösung einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür: $PdBr^2$; Palladiumchlorürlösung verursacht dagegen keine Fällung. Platinchlorid scheidet aus Bromkaliumlösung gelbes Kaliumplatinchlorid: K^2PtCl^6, ab. Bei Anwendung von überschüssiger concentrirter Bromkaliumlösung entsteht ein rother, bromhaltiger Niederschlag: $K^2PtCl^4Br^2$.

Chlorwasser scheidet aus der Lösung des Bromkaliums Brom ab, welches theilweise in der Flüssigkeit mit gelber Farbe gelöst bleibt,

theilweise in Gestalt von braunen Dämpfen entweicht. Setzt man Chlorwasser im Ueberschusse zu, so verschwindet die Gelbfärbung wieder, indem farbloses Chlorbrom gebildet wird.

Verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure verändern die wässerige Bromkaliumlösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure scheidet Brom ab, unter gleichzeitiger Entwickelung von Bromwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid. Concentrirte Salpetersäure bewirkt ebenfalls eine Abscheidung von Brom.

Durch Eisenchloridlösung erleidet das Bromkalium, selbst bei 100°, keine Zersetzung (Unterschied von Jodkalium). Kaliumpermanganatlösung wird selbst beim Erwärmen durch Bromkalium nicht verändert.

Anwendung. Das Bromkalium findet gegen Nervenleiden, Epilepsie etc. arzneiliche Verwendung.

Specifisches Gewicht der wässerigen Bromkaliumlösung bei 19,5°, nach Kremers:

Proc. KBr:	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Specif. Gew.:	1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,430

Prüfung. Die Reinheit des Bromkaliums ergiebt sich ausser durch obige Kennzeichen noch durch folgende Reactionen:

Kaliumbromat. Die im Verhältniss von 1 : 10 bereitete Bromkaliumlösung nehme nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction keine Gelbfärbung von ausgeschiedenem Brom an und lasse das letztere weder durch den Geruch, noch durch die Gelbfärbung des mit der Flüssigkeit geschüttelten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs erkennen:

$5KBr$	+ $KBrO^3$	+ $3H^2SO^4$	= $3K^2SO^4$	+ $3H^2O$	+ $6Br$
Bromkalium	Kaliumbromat	Schwefelsäure	Kaliumsulfat	Wasser	Brom

Auch durch Befeuchten von etwas fein zerriebenem Bromkalium, welches sich auf weissem Porcellan befindet, mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich an der eintretenden Gelbfärbung die Anwesenheit des Kaliumbromats erkennen.

Nach den Versuchen von E. Biltz macht sich der Gehalt an Kaliumbromat nach der ersteren Methode in folgender Weise bemerkbar:

1 Proc. $KBrO^3$:	bräunliche Färbung;	Brom exhalirend,
1/10 „ „ :	citronengelbe „ ;	starker Bromgeruch,
1/100 „ „ :	blassgelbe „ ;	noch wahrnehmbarer Geruch,
1/200 „ „ :	sehr blassgelbe „ ;	kein Geruch.
1/300 „ „ :	zweifelhafte „ ;	kein Geruch.
1/500 „ „ :	keine Färbung mehr;	kein Geruch.

Kaliumcarbonat. Das Bromkalium besitze neutrale oder doch nur äusserst schwach alkalische Reaction. Dieselbe wird am geeignetsten ermittelt, indem man auf einen mit Wasser befeuchteten Streifen empfindlichen rothen Lackmuspapiers ein Körnchen Bromkalium legt. Es wird sich dann bei Gegenwart von Alkalicarbonat entweder sofort oder nach einiger Zeit um dasselbe herum ein mehr oder minder intensiv blau gefärbter Fleck bilden. Nach den Versuchen von E. Biltz zeigen sich die verschiedenen Mengen von beigemengtem Kaliumcarbonat in folgender Weise hierbei an:

$^1/_{20}$ Proc. K^2CO^3: nach langer Zeit kaum bemerkbar blau,
$^1/_{10}$ „ „ : nach längerer Zeit violettblau,
$^1/_5$ „ „ : sogleich violettblau,
$^1/_2$ „ „ : sogleich blau,
1 „ „ : sogleich stark blau.

Kaliumsulfat. Die mit Salzsäure versetzte Lösung (1 : 10) werde durch Chlorbaryumlösung, auch bei längerer Aufbewahrung, nicht getrübt.

Jodkalium.

a) Die wässerige Lösung des Bromkaliums (1:10) werde mit zwei bis drei Tropfen Eisenchloridlösung und mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff versetzt. Es mache sich nach dem Umschütteln keine violettrothe Färbung des Chloroforms oder des Schwefelkohlenstoffs, in Folge einer Ausscheidung von Jod, bemerkbar.

b) Die Bromkaliumlösung (1 : 20) werde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Stärkekleister und einem Tropfen verdünnter Kaliumnitritlösung versetzt. Es trete keine Blaufärbung — Jodstärke — ein.

c) Die Bromkaliumlösung (1 : 10) werde mit etwas Stärkekleister gemischt und alsdann in einer dünnen Schicht auf einer weissen Porcellanplatte — Schale oder Untersatz — ausgebreitet. Betupft man dann dieselbe mit einem Glasstabe, welchen man in concentrirte Schwefelsäure eingetaucht hat, so treten bei Anwesenheit von Jodkalium um die betupften Stellen blaue Ringe — Jodstärke — auf.

Chlorkalium. 3 g Bromkalium werden mit 3 g Kaliumdichromat (letzteres muss jedoch frei von Chlorkalium sein, darf also durch Silbernitrat in stark salpetersaurer, etwas erwärmter Lösung nicht getrübt werden) innig gemischt. Das Gemenge wird hierauf in eine kleine, tubulirte, mit langem Halse versehene Retorte gebracht und mit 10 g reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nachdem der Tubus mit einem Glasstopfen verschlossen und an den Retortenhals eine etwas Wasser enthaltende Vorlage angepasst worden ist, erwärmt man die Retorte und destillirt so viel als möglich über. Die Vorlage ist durch kaltes Wasser zu kühlen. Mischt man dann das Destillat mit überschüssigem Ammoniak, so muss bei Abwesenheit von Chlorkalium die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheinen; anderenfalls ist sie mehr oder minder gelb gefärbt. Letztere Färbung tritt noch mehr hervor, wenn man das erkaltete ammoniakalische Destillat mit Essigsäure sauer macht:

$$\underset{\text{Bromkalium}}{6KBr} + \underset{\text{Kaliumdichromat}}{K^2Cr^2O^7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{11H^2SO^4}$$
$$= \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{8KHSO^4} + \underset{\text{Chromisulfat}}{Cr^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Wasser}}{7H^2O} + \underset{\text{Brom}}{6Br}$$

$$\underset{\text{Chlorkalium}}{4KCl} + \underset{\text{Kaliumdichromat}}{K^2Cr^2O^7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6H^2SO^4}$$
$$= \underset{\text{Chlorchromsäure}}{2CrO^2Cl^2} + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{6KHSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$

Während das entwickelte Brom sich in Ammoniak farblos löst, liefert die Chlorchromsäure gelb gefärbtes Ammoniumchromat (s. S. 209).

Da das Bromkalium des Handels jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von Chlorkalium enthält, so wird obige Reaction auch stets ein positives Re-

sultat liefern. Um daher ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Chlorkaliums zu gewinnen, empfiehlt sich eine maassanalytische Bestimmung des Chlors mittelst Zehntel-Normalsilberlösung (17 g $AgNO^3$ im Liter, s. S. 138).

Nach den Gleichungen:

$AgNO^3$	+	KBr	=	$AgBr$	+	KNO^3
Silbernitrat		Bromkalium		Bromsilber		Kaliumnitrat
(170)		(119)				

$AgNO^3$	+	KCl	=	$AgCl$	+	KNO^3
Silbernitrat		Chlorkalium		Chlorsilber		Kaliumnitrat
(170)		(74,5)				

fällen 119 Thle. Bromkalium 170 Thle. Silbernitrat, es genügen aber schon 74,5 Thle. Chlorkalium, um dieselbe Menge Silbernitrat zu fällen. Ist daher ein Bromkalium mit Chlorkalium verunreinigt, so muss bei Anwendung einer bestimmten Menge desselben die Quantität des zur Fällung erforderlichen Silbernitrats sich erhöhen, und zwar um so mehr, je mehr Chlorkalium vorhanden ist. Aus diesem Mehrverbrauche an Silbernitrat lässt sich die Menge des Chlorkaliums berechnen.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Circa 4 g zerriebenen Bromkaliums werden bei 100° vollständig ausgetrocknet, hiervon dann genau 3 g abgewogen, diese in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung sind 10 ccm (= 0,3 g KBr) mittelst einer Pipette abzumessen, in ein Becherglas zu bringen, mit 100 ccm Wasser zu verdünnen und mit obiger Normalsilberlösung, nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung, bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung unter stetem Umrühren (s. S. 138) zu titriren.

Da die Zehntel-Normal-Silberlösung 17 g $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach obiger Gleichung 1 ccm derselben 0,0119 g KBr. Ist daher das getrocknete Bromkalium rein, d. h. frei von Chlorkalium und anderen fremden Salzen, so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g dieses Bromkaliums genau 25,21 ccm obiger Silberlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0{,}0119 : 1 = 0{,}3 : x;\ x = 25{,}21.$$

Enthält das Bromkalium anderweite fremde Salze (Kaliumsulfat, Kaliumnitrat), so wird schon weniger Silberlösung zur Ausfällung genügen; enthält es dagegen Chlorkalium, so wird eine grössere Menge dieser Silberlösung erforderlich sein. Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird:

Bromkalium	mit	1	Proc.	Chlorkalium	25,36	ccm	Silberlösung
„	„	2	„	„	25,51	„	„
„	„	3	„	„	25,66	„	„
„	„	4	„	„	25,81	„	„
„	„	5	„	„	25,96	„	„
„	„	6	„	„	26,11	„	„
„	„	7	„	„	26,26	„	„
„	„	8	„	„	26,41	„	„
„	„	9	„	„	26,56	„	„
„	„	10	„	„	26,71	„	„
„	„	15	„	„	27,47	„	„
„	„	20	„	„	28,22	„	„

erfordern.

Ein Gehalt von 3 Proc. Chlorkalium dürfte zu gestatten sein.

Kalium- oder Natriumnitrat. Das Bromkalium werde im Verhältniss von 1 : 20 in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und die Lösung in einem Kölbchen gekocht. Es trete alsdann keine durch freies Brom bewirkte Braunfärbung ein, bedingt durch die aus dem Salpeter gebildete Salpetersäure. Ein Gehalt an Kaliumbromat veranlasst eine gleiche Reaction, jedoch wird sie bei Anwesenheit von Salpeter ungleich stärker ausfallen.

Die Gegenwart von Nitraten kann in dem Bromkalium auch durch die Ammoniakentwickelung erkannt werden, welche eintreten würde, wenn man 1 Thl. nitrathaltigen Bromkaliums mit 1 Thl. Eisenfeile, 1 Thl. Zinkfeile, 1 Thl. Kalihydrat und 3 Thln. Wasser erwärmt.

Bromnatrium: $NaBr + 2H^2O$.

Moleculargewicht 139.

(In 100 Thln., Na : 16,55, Br : 57,55, H^2O : 25,90.)

Geschichtliches. Das Bromnatrium ist erst in der neueren Zeit als beruhigendes Mittel bei Nervenleiden in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung. Das Bromnatrium wird entsprechend dem Bromkalium, unter Anwendung der correspondirenden Natriumverbindungen, bereitet. Gewöhnlich wird es durch Wechselwirkung von Eisenbromür mit Natriumcarbonat gewonnen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die aus 1 Thl. Eisenpulver, 10 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom gewonnene Eisenbromürlösung (vergl. S. 478), ohne sie zu filtriren, zum Kochen, und fügt Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction (circa 3,6 Thle. ($Na^2CO^3 + 10H^2O$) in 10 Thln. Wasser gelöst) zu:

$FeBr^2$	+	$(Na^2CO^3 + 10H^2O)$	=	$2NaBr$	+	$FeCO^3$	+	$10H^2O$
Eisenbromür (216)		Natriumcarbonat (286)		Bromnatrium (206)		Ferrocarbonat		Wasser

Die erzielte Bromnatriumlösung ist entsprechend der des Bromkaliums zu behandeln (s. S. 478).

Soll das Bromnatrium als wasserfreies Salz erhalten werden (*Pharm. germ. Ed. II.*), so dampfe man die zuvor mit etwas Bromwasserstoffsäure genau neutralisirte Lösung im Wasserbade zur Trockne ein, oder man entwässere das krystallisirte, 2 Mol. H^2O enthaltende Salz durch Austrocknen in einer Porcellanschale im Wasserbade.

100 Thle. Brom liefern der Theorie nach 128,75 Thle. NaBr und 173,75 Thle. $NaBr + 2H^2O$.

Eigenschaften. Das Bromnatrium krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Säulen, die zwei Molecüle Krystallwasser enthalten. Ueber 30° C. scheidet es sich in wasserfreien Würfeln aus. Das Bromnatrium löst sich bei 15° C. in etwa 1,5 Thln., bei 100° in etwa 0,8 Thln. Wasser. In Alkohol löst es sich im Verhältniss von 1 : 5. An der Luft erleidet es keine Veränderung. In dem Verhalten gegen Agentien gleicht das Bromnatrium dem Bromkalium.

Specifisches Gewicht der wässerigen Bromnatriumlösung bei 19,5° nach Kremers:

Proc. NaBr:	5	10	15	20	25	30	35	40
Specif. Gew.:	1,040	1,080	1,125	1,175	1,226	1,281	1,344	1,410

Prüfung. Die Reinheit des Bromnatriums ergiebt sich ausser durch obige Merkmale, durch die unter Bromkalium angegebenen Reactionen.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Chlornatrium, von dem etwa 2 Proc. als Verunreinigung zu gestatten sind, löse man 3 g des bei 100° vollständig ausgetrockneten Salzes in Wasser zu 100 ccm, und unterwerfe 10 ccm dieser Lösung (= 0,3 g NaBr) der Titration mit Zehntel-Normalsilbernitratlösung in der unter „Bromkalium" beschriebenen Weise.

Da die Zehntel-Normal-Silbernitratlösung 17 g $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach der Gleichung:

$AgNO^3$	+	NaBr	=	AgBr	+	$NaNO^3$
Silbernitrat		Bromnatrium		Bromsilber		Natriumnitrat
(170)		(103)				

1 ccm derselben (= 0,017 g $AgNO^3$) 0,0103 g NaBr. Ist daher das getrocknete Bromnatrium rein, d. h. frei von Chlornatrium und anderen fremden Salzen, so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g dieses Bromnatriums 29,12 ccm obiger Silbernitratlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0{,}0103 : 1 = 0{,}3 : x; \quad x = 29{,}12.$$

Enthält das Bromnatrium Kaliumsulfat, Kaliumnitrat etc., so wird weniger Silberlösung als 29,12 ccm schon zur Ausfällung genügen, enthält es dagegen Chlornatrium, so wird eine grössere Menge dieser Silberlösung erforderlich sein.

Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird:

Bromnatrium	mit	1	Proc.	Chlornatrium	29,34	ccm	Silberlösung
„	„	2	„	„	29,57	„	„
„	„	3	„	„	29,79	„	„
„	„	4	„	„	30,03	„	„
„	„	5	„	„	30,23	„	„
„	„	6	„	„	30,46	„	„
„	„	7	„	„	30,67	„	„
„	„	8	„	„	30,89	„	„
„	„	9	„	„	31,12	„	„
„	„	10	„	„	31,34	„	„

erfordern.

Bromammonium: NH^4Br.

Moleculargewicht: 98.

(In 100 Thln., NH^4: 18,37, Br: 81,63 oder NH^3: 17,35, HBr: 82,65.)

Geschichtliches. Das Bromammonium wird neuerdings an Stelle von Bromkalium als Arzneimittel angewendet.

Darstellung. Das Bromammonium lässt sich leicht erhalten durch Sättigung von Bromwasserstoffsäure mit wässerigem Ammoniak und Eindampfen der Lösung unter Zusatz einer kleinen Menge überschüssigen Ammoniaks. Auch durch Eintragen von Brom in überschüssiges wässeriges Ammoniak und Eindampfen der ammoniakalischen Lösung, kann dasselbe leicht dargestellt werden. In letzterem Falle enthält das Bromammonium kleine Mengen einer sauerstoffhaltigen Verbindung des Broms. Um dieselbe zu entfernen, löse man

das Salz nochmals in Wasser, füge Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zu und erwärme. Die geruchlose, erkaltete Flüssigkeit werde sodann filtrirt und unter Zusatz von etwas Ammoniak zur Krystallisation oder zur Trockne eingedampft:

$3Br$	+	$4NH^3$	=	$3NH^4Br$	+	N
Brom		Ammoniak		Bromammo-		Stickstoff
(240)		(68 = 680 Salmiak-		nium		
		geist von 10 Proc.)		(294)		

Eigenschaften. Das Bromammonium bildet ein weisses, krystallinisches, aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver, oder bei langsamer Verdunstung farblose, säulenförmige Krystalle. Das Bromammonium ist sublimirbar; hierbei erleidet es, ähnlich dem Salmiak, eine Dissociation in Ammoniak und Bromwasserstoff. An der Luft nimmt es saure Reaction und gelbliche Farbe an. Es löst sich unter starker Wärmebindung in 1,5 Thln. Wasser und in etwa 30 Thln. Alkohol.

Specifisches Gewicht der wässerigen Bromammoniumlösung bei 15⁰ C.:

Proc. NH^4Br: . .	5	10	15	20	30	40
Spec. Gew.: . . .	1,0326	1,0652	1,096	1,1285	1,1921	1,292

Prüfung. Das Bromammonium sei farblos, vollkommen flüchtig und von neutraler Reaction. Die wässerige Lösung (1 : 10) färbe sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht gelb — bromsaures Salz, ebenso wenig erleide sie eine Trübung — Baryumsalze.

Die Prüfung des Bromammoniums auf Ammoniumsulfat und Jodammonium ist entsprechend der des Bromkaliums auszuführen.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Chlorammonium, von dem etwa 2 Proc. als Verunreinigung zu gestatten sind, löse man 3 g des bei 100⁰ vollständig ausgetrockneten Salzes in Wasser zu 100 ccm, und unterwerfe 10 ccm dieser Lösung (= 0,3 g NH^4Br) in der unter „Bromkalium" beschriebenen Weise der Titration mit Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Da die Zehntel-Normal-Silbernitratlösung 17 g $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach der Gleichung:

$AgNO^3$	+	NH^4Br	=	$AgBr$	+	$NH^4.NO^3$
Silbernitrat		Bromammonium		Bromsilber		Ammoniumnitrat
(170)		(98)				

1 ccm derselben (= 0,017 g $AgNO^3$) 0,0098 g NH^4Br. Ist das getrocknete Bromammonium rein (vergl. Bromkalium), so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g desselben 30,61 ccm obiger Silberlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0,0098 : 1 = 0,3 : x; \quad x = 30,61.$$

Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird dagegen:

Bromammonium	mit	1	Proc.	Chlorammonium	30,87	ccm Silberlösung
"	"	2	"	"	31,12	" "
"	"	3	"	"	31,37	" "
"	"	4	"	"	31,63	" "
"	"	5	"	"	31,89	" "
"	"	6	"	"	32,14	" "
"	"	7	"	"	32,40	" "
"	"	8	"	"	32,65	" "
"	"	9	"	"	32,92	" "
"	"	10	"	"	33,17	" "

erfordern.

Bestimmung des Chlors im Brom.

Wie S. 240 erörtert ist, eignet sich das Bromammonium dazu, um den Chlorgehalt des käuflichen Broms zu ermitteln. Zu diesem Zwecke führe man etwa 5 g Brom nach vorstehenden Angaben mittelst chlorfreien Salmiakgeistes in Bromammonium über, verdampfe die nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff erzielte Lösung des reinen Salzes unter zeitweiligem Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit zur Trockne und trockne den Rückstand bei 100° C. Hierauf wäge man davon, wie oben erörtert ist, 3 g zu 100 ccm Lösung ab und unterwerfe 10 ccm der Titration mit Zehntel-Normalsilberlösung. Aus der verbrauchten Cubikcentimeterzahl lässt sich dann nach vorstehender Tabelle der Gehalt des Salzes an Chlorammonium und hieraus auch der Gehalt des Broms an Chlor berechnen.

Angenommen, es seien zur Titration von 10 ccm obiger Bromammoniumlösung 31,6 ccm Zehntel-Normalsilberlösung verbraucht, so würden in dem angewendeten Bromammonium 4 Proc. Chlorammonium enthalten, oder 96 Thle. NH^4Br mit 4 Thln. NH^4Cl gemischt sein. Da 96 Thle. NH^4Br 78,37 Thle. Br, 4 Thle. NH^4Cl 2,65 Thle. Cl enthalten:

$$\underset{(98)}{NH^4Br} : \underset{(80)}{Br} = 96 : x; \quad x = 78,37$$

$$\underset{(53,5)}{NH^4Cl} : \underset{(35,5)}{Cl} = 4 : x; \quad x = 2,65$$

so enthalten 81,02 Thle. = 78,37 + 2,65 (Br + Cl) 2,65 Thle. Cl, 100 Thle. also 3,27 Thle. Chlor:

$$81,02 : 2,65 = 100 : x; \quad x = 3,27.$$

Das angewendete Brom enthielt somit 3,27 Proc. Chlor.

Bromlithium: LiBr, bildet zerfliessliche Krystallkrusten. Zur Darstellung desselben neutralisire man Bromwasserstoffsäure mit Lithiumcarbonat oder setze Eisenbromür mit Lithiumcarbonat um, und verfahre wie bei der Darstellung des Bromnatriums (1 Thl. Eisenpulver, 10 Thle. Wasser, 2 Thle. Brom, circa 0,95 Thle. Lithiumcarbonat).

Bromrubidium: RbBr, krystallisirt ähnlich dem Bromkalium in wasserfreien, glänzenden, luftbeständigen Würfeln.

3) Jodide.

KJ	NaJ + $2H^2O$	NH^4J	LiJ
Jodkalium	Jodnatrium	Jodammonium	Jodlithium

Die Darstellung der Jodide der Alkalimetalle entspricht der der Bromide.

Jodkalium: KJ.

Moleculargewicht: 166.

(In 100 Thln., K : 23,49, J : 76,51.)

Syn.: *Kalium jodatum, Kalium hydrojodicum, Kalium hydrojodatum.*

Geschichtliches. Das Jodkalium ist vor etwa 50 Jahren von D. Coindet in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung: a) In einer geräumigen Porcellanschale oder in einem eisernen Kessel übergiesse man 1 Thl. Eisenfeile oder 1 Thl. Eisenpulver mit der achtfachen Menge destillirten Wassers und trage unter Umrühren 3 Thle. Jod in kleinen Portionen ein. Das Jod löst sich unter Entwickelung von Wärme in Gestalt von Eisenjodür auf:

Fe	+	2 J	=	Fe J^2
(56)		(254)		(310)
Eisen		Jod		Eisenjodür

Die schliesslich resultirende, blassgrün gefärbte Eisenjodürlösung werde nach dem Absetzen von dem ungelöst gebliebenen Eisen abfiltrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und sodann in der farblosen Flüssigkeit noch 1 Thl. Jod aufgelöst:

3 Fe J^2	+	J^2	=	Fe^3J^8
(930)		(254)		(1184)
Eisenjodür		Jod		Eisenjodürjodid

Alsdann bringe man in der zur Darstellung des Eisenjodürs benutzten Porcellanschale oder in dem dazu verwendeten eisernen Kessel eine Lösung von 2,2 Thln. trocknen, reinen Kaliumcarbonats, oder von 3,2 Thln. Kaliumbicarbonats in 10 bis 12 Thln. destillirten Wassers zum Kochen und giesse in dieselbe die in obiger Weise erhaltene, klare braune Lösung von Eisenjodürjodid, unter Umrühren, in einem dünnen Strahle ein. Man prüfe sodann die Flüssigkeit mit Lackmuspapier, ob sie schwach alkalisch ist, anderenfalls füge man noch eine kleine Menge Kaliumcarbonatlösung zu. Nachdem die Mischung noch einige Minuten im Kochen erhalten worden ist, lasse man absetzen, colire die klare Flüssigkeit von dem Eisenoxyduloxyd ab und koche letzteres noch einige Male mit Wasser aus, um es schliesslich auf einem Colatorium zu sammeln und hier noch vollständig mit Wasser auszuwaschen:

Fe^3J^8	+	4 K^2CO^3	+	x H^2O
(1184)		(552)		Wasser
Eisenjodürjodid		Kaliumcarbonat		
= 8 KJ	+	4 CO^2	+	Fe^3O^4 + x H^2O.
(1328)		Kohlensäure-anhydrid		Eisenoxyduloxyd-hydrat
Jodkalium				

Fe^3J^8	+	8 KHCO^3	+	x H^2O
(1184)		(800)		Wasser
Eisenjodürjodid		Kaliumbicarbonat		
= 8 KJ	+	8 CO^2	+	Fe^3O^4 + x H^2O
(1328)		Kohlensäure-anhydrid		Eisenoxyduloxyd-hydrat
Jodkalium				

Stellt man nur eine kleine Menge von Jodkalium dar, so kann zur Gewinnung des Eisenjodürs ein Glaskolben, zur Fällung mit Kaliumcarbonat eine Porcellanschale oder ein Becherglas und zum Sammeln des Eisenoxyduloxyds ein Trichter mit Filter benutzt werden. Das gebildete Eisenoxyduloxyd kann nach dem sorgfältigen Auswaschen zur Darstellung von Eisenchlorid oder anderer Eisenoxydpräparate Verwendung finden.

Die so gewonnenen Lösungen von Jodkalium sind, nachdem sie mit einander gemischt und dann filtrirt worden sind, im Wasser- oder Sandbade in einer flachen Porcellanschale bis zur Salzhaut einzudampfen und dann langsam erkalten zu lassen.

b) In ein beliebiges Quantum möglichst frisch bereiteter, chlorfreier Kalilauge, welche zuvor mit etwas Wasser verdünnt und erwärmt worden ist, werde Jod so lange in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt erscheint:

$6KOH$	+	$6J$	=	$5KJ$	+	KJO^3	+	$3H^2O$
(336)		(762)		(830)		(214)		
Kalium-hydroxyd		Jod		Jodkalium		Kaliumjodat		Wasser

Um das mitgebildete Kaliumjodat in Jodkalium zu verwandeln, dampfe man die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas feinem Kohlenpulver (ungefähr $^1/_{10}$ vom angewendeten Jod) zur Trockne ein und erhitze dann den vollkommen trockenen und gleichmässig gemischten Rückstand in einem Porcellan- oder in einem hessischen Tiegel, bei grösseren Mengen in einem gusseisernen Gefässe (Grapen). Die Zersetzung des Kaliumjodats findet schon bei schwachem Glühen, unter lebhaftem Verglimmen der Kohle, statt:

KJO^3	+	$3C$	=	KJ	+	$3CO$
Kaliumjodat		Kohle		Jod-kalium		Kohlenoxyd

Die Salzmasse ist alsdann in Wasser zu lösen und die Lösung nach dem Filtriren zur Salzhaut einzudampfen.

Die nach der Methode a) oder b) erzeugten Jodkaliumkrystalle werden, nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hat, auf einem Trichter gesammelt und nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen, je nach der Menge des in Arbeit genommenen Materiales, noch eine zweite und dritte Krystallisation erzielt werden.

Sollte die Mutterlauge etwas Kaliumjodat enthalten (vergl. Prüfung des Jodkaliums), so kann letzteres dadurch entfernt werden, dass man die Lauge mit Jodwasserstoffsäure (durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem Jod fein suspendirt ist, darzustellen) sauer macht, nach einiger Zeit mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt und hierauf den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit ist sodann mit Kaliumcarbonatlösung zu neutralisiren und von Neuem zur Krystallisation einzudampfen.

Die letzten Mutterlaugen können bis zur nächsten Darstellung von Jodkalium aufgehoben werden oder nach der Neutralisation mit etwas Salzsäure zur Darstellung von Quecksilberjodid Verwendung finden. Wollte man aus derselben das Jod wieder abscheiden, so könnte dies durch Destillation mit einer entsprechenden Menge Eisenchloridlösung geschehen (s. S. 246).

Die theoretische Ausbeute an Jodkalium beträgt aus 100 Thln. Jod 130,7 Thle.:

$$\underset{127}{J} : \underset{166}{KJ} = 100 : x,$$

$$x = 130{,}7;$$

in praxi vielleicht 120 bis 125 Thle.

Für die Darstellung kleinerer Mengen von Jodkalium ist die unter a) angegebene Methode aus Eisenjodürjodid zu empfehlen. Die unter b) beschriebene Darstellungsweise pflegt bei der fabrikmässigen Gewinnung verwendet zu werden. Die Darstellung des Jodkaliums durch Wechselwirkung von Jodbaryum mit Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat ist im Vergleiche zu obigen Methoden eine für die Praxis wenig vortheilhafte.

Eigenschaften. Das Jodkalium bildet grosse, farblose, gewöhnlich undurchsichtige, luftbeständige Würfel, ohne Wassergehalt. Aus reinen, neutralen Lösungen scheidet sich das Salz in durchsichtigen Würfeln aus, wogegen aus alkalischen Laugen sich leicht matte, undurchsichtige Krystalle derselben Form bilden. Das Jodkalium besitzt einen scharf salzigen Geschmack. Das specifische Gewicht beträgt 2,9 bis 3,0 bei 15°. Das Jodkalium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmebindung schon in $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser zu einer farblosen, im reinen Zustande neutral reagirenden Flüssigkeit. Nach Kremers bedarf 1 Thl. Jodkalium zur Lösung

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°
	0,79	0,70	0,63	0,57	0,53	0,51 Thle. Wassers.

In Alkohol von 90 bis 91 Proc. ist das Jodkalium im Verhältniss von 1 : 12 löslich. Absoluter Alkohol nimmt nur wenig davon auf. Erhitzt, schmilzt das Jodkalium bei Glühhitze und verflüchtigt sich allmälig bei noch höherer Temperatur.

Die wässerige Lösung des Jodkaliums löst Jod in beträchtlicher Menge auf, und zwar um so reichlicher, je concentrirter dieselbe ist. So nimmt z. B. eine Lösung von 1 Mol. Jodkalium (166 Thle.) in 332 Thln. Wassers 2 Atome Jod (254 Thle.) auf zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser die Hälfte des aufgenommenen Jods (1 Atom) krystallinisch wieder abgeschieden wird. Erstere Lösung scheint Dreifach-Jodkalium, Kaliumtrijodid: KJ^3, letztere Zweifach-Jodkalium, Kaliumdijodid: KJ^2, zu enthalten.

Alkoholische Jodkaliumlösung nimmt ebenfalls Jod, unter Bildung von Dreifach-Jodkalium, auf. Schüttelt man eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer wässerigen oder alkoholischen Jodkaliumlösung, so wird derselben leicht alles Jod entzogen, dagegen giebt eine wässerige Jod-Jodkaliumlösung kein oder doch nur Spuren von Jod ab.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, letzteres nur allmälig, scheiden aus wässeriger Jodkaliumlösung Jod ab, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumhydroxyd (alkalische Reaction.) Trockenes Ozon wirkt auf trockenes Jodkalium nicht ein.

An sehr feuchter Luft zerfliesst das Jodkalium. Licht und Luft veranlassen allmälig eine Gelbfärbung des Jodkaliums in Folge einer geringen Abscheidung von Jod.

Chlorwasser, Bromwasser, rauchende Salpetersäure, Platinchlorid, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, Chromsäure, concentrirte Schwefelsäure, sowie salpetrigsaure Salze bei Gegenwart von freier Schwefelsäure scheiden aus der wässerigen Lösung des Jodkaliums freies Jod ab. Letzteres färbt die Flüssigkeit braun, und kann ferner auch durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform — violett-rothe Färbung —, oder durch Zusatz von Stärkekleister — Blaufärbung — erkannt werden. Verdünnte Säuren verändern das Jodkalium in wässeriger Lösung nicht.

Enthält dasselbe dagegen Kaliumjodat, so findet sofort eine Abscheidung von Jod statt.

Kaliumpermanganat führt selbst in verdünnter Lösung das Jodkalium in Kaliumjodat über.

Silbernitrat veranlasst in wässeriger Jodkaliumlösung einen käsigen, gelben Niederschlag von Jodsilber: AgJ, welcher in Ammoniak unlöslich ist; Bleiacetat fällt gelbes Jodblei: PbJ^2; Quecksilberchlorid fällt scharlachrothes Quecksilberjodid: HgJ^2; salpetersaures Palladium oder Chlorpalladium fällen schwarzes Palladiumjodür: PdJ^2.

Anwendung. Das Jodkalium dient besonders zu arzneilichen Zwecken.

Specifisches Gewicht der Jodkaliumlösung bei 19,5° nach Kremers:

Proc. KJ:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Spec. Gew.:	1,038	1,078	1,120	1,166	1,218	1,271	1,331	1,396	1,449	1,546

Prüfung. Die Krystalle des Jodkaliums seien vollkommen farblos und trocken; an der Luft liegend, werden sie nicht feucht (Kaliumcarbonat). In Alkohol (90 bis 91 Proc.) sei das Jodkalium vollständig im Verhältniss von 1 : 12 löslich; ein grösserer Gehalt an Chlorkalium, Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat würde sich durch eine Trübung bemerklich machen.

Kaliumcarbonat. Durch die stärkere oder geringere Blaufärbung von rothem Lackmuspapier zu erkennen (s. *Kalium bromatum*).

Kaliumjodat. Die kalte wässerige Lösung (1 : 20) erleide weder durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, noch veranlasse ein weiterer sofortiger Zusatz von verdünntem Stärkekleister eine Blaufärbung. Das zu obiger Reaction zu verwendende Wasser ist zuvor durch Auskochen von Kohlensäure zu befreien.

$$5KJ + KJO^3 + 3H^2SO^4 = 3K^2SO^4 + 6J + 3H^2O$$

Jodkalium Kaliumjodat Schwefelsäure Kaliumsulfat Jod Wasser

Nach den Versuchen von E. Biltz gestaltet sich die Empfindlichkeit dieser beiden Reactionen in folgender Weise:

Gehalt an KJO^3	verdünnte Schwefelsäure	Stärkekleister und verdünnte Schwefelsäure
1 Proc.	rothbraune Färbung	undurchsichtig violettschwarz
1/2 „	braungelbe „	
1/3 „	bräunlich gelbe „	
1/5 „	rein gelbe „	
1/10 „	sehr blassgelbe „	
1/100 „	sehr sichtbar gelbliche „	stark violett gefärbt
1/500 „	?	schwache, aber noch deutliche Färbung
1/1000 „	?	?

Die *Pharm. germ. Ed. II.* gestattet eine geringe Verunreinigung des Jodkaliums durch Kaliumjodat, indem sie nur verlangt, dass die wässerige Lösung (1 : 20) mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, auf Zusatz von Stärkelösung nicht sofort gebläut werde.

Schwefelsaures Salz. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Zusatz salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung, auch nach längerer Zeit, nicht getrübt.

Chlorkalium, Bromkalium. Zu der wässerigen Lösung (1 : 20) wird so lange Silbernitratlösung gesetzt, als durch weiteren Zusatz noch eine Fällung entsteht, der gelbe Niederschlag alsdann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniakflüssigkeit digerirt. Das Jodsilber bleibt hierbei ungelöst, während Chlor- und Bromsilber in Lösung gehen. Uebersättigt man daher das ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure, so findet eine Abscheidung dieser beiden letzteren Verbindungen statt. Gutes Jodkalium liefert hierbei nur eine weissliche Opalisirung, aber keinen Niederschlag. Die Anwesenheit von Bromkalium würde sich durch die Gelbfärbung des in der ammoniakalischen Lösung auf Zusatz von Salpetersäure entstehenden Niederschlages kennzeichnen. Die Fällung mit Silbernitratlösung kann auch direct in einer Auflösung des Jodkaliums in Salmiakgeist (1 : 10) geschehen und dann nach dem Absetzen das Filtrat mit Salpetersäure geprüft werden.

Natriumnitrat. Die mit Stärkekleister versetzte Lösung des Jodkaliums (1 : 20) werde in ein Reagensglas, in welchem aus Zink und Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfindet, gegossen. Ist das Präparat frei von $NaNO^3$, so findet stundenlang keine Veränderung statt, im anderen Falle wird die Flüssigkeit bald rothviolett gefärbt, indem der Wasserstoff einen Theil der Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt und diese dann Jod frei macht. Das Jodkalium ist jedoch zuvor auf seine Reinheit von Kaliumjodat zu prüfen. Sollte letzteres vorhanden sein, so ist die wässerige Lösung mit Silbersulfatlösung auszufällen und das Filtrat dann mit Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung auf Salpetersäure zu untersuchen (s. Salpetersäurereaction, S. 286), oder die wässerige Jodkaliumlösung mit Zink, Eisen und Kalihydrat (s. *Kalium bromatum*) — Ammoniakentwickelung — zu prüfen.

Eisen. Ferrocyankalium verursache in der wässerigen Jodkaliumlösung (1 : 20) keine bläuliche Färbung.

Blei. Die wässerige Jodkaliumlösung (1 : 20) erleide durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine Braunfärbung.

Jodnatrium. Ein Körnchen zerriebenes Jodkalium veranlasse beim Einführen mittelst eines Platindrahtes in die Flamme keine Gelbfärbung, sondern zeige die rein violettrothe Kaliumfärbung. Die Gegenwart beträchtlicherer Mengen von Jodnatrium würde sich schon durch die hygroskopischen Eigenschaften dieses Salzes anzeigen.

Cyankalium (aus Jodcyan des Rohjods eventuell gebildet). Die wässerige Jodkaliumlösung (1 : 20) werde mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung versetzt und erwärmt. Auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung und von Salzsäure im Ueberschuss mache sich alsdann keine blaugrüne Färbung von Berlinerblau bemerkbar (vergl. S. 253).

Jodnatrium: $NaJ + 2H^2O$.

Syn.: *Natrium jodatum, Natrium hydrojodatum.*

Die Darstellung dieses in der jüngsten Zeit in den Arzneischatz aufgenommenen, ziemlich unbeständigen Präparates geschieht in ähnlicher Weise wie die des Jodkaliums. Die nach den auf S. 487 gemachten Angaben aus 4 Thln. Jod bereitete Eisenjodürjodidlösung werde zu diesem Zwecke in einem dünnen Strahle in eine siedende Lösung von 4,5 Thln. reinen krystallisirten Natriumcarbonats in 10 bis 12 Thln. Wasser eingetragen und die schwach alkalisch reagirende Mischung, wie S. 487 erörtert ist, weiter behandelt:

$$Fe^3J^8 + 4(Na^2CO^3 + 10H^2O) = 8NaJ + 4CO^2 + Fe^3O^4 + xH^2O$$

Eisenjodürjodid (1184) — Natriumcarbonat (1144) — Jodnatrium (1200) — Kohlensäureanhydrid — Eisenoxyduloxydhydrat

In Rücksicht auf die leichte Löslichkeit des Jodnatriums, pflegt man zur Gewinnung des zum arzneilichen Gebrauche bestimmten Präparates die nach obigen Angaben erhaltene Lösung, nach eventueller Neutralisation mit etwas Jodwasserstoffsäure, direct zur Trockne zu verdampfen, und den krystallinischen, das wasserfreie Salz: NaJ, enthaltenden Rückstand, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen, trockenen Gefässen aufzubewahren.

10 Thle. Jod liefern der Theorie nach 11,81 Thle. NaJ und 14,64 Thle. ($NaJ + 2H^2O$).

Eigenschaften. Das Jodnatrium scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen, monoklinen Krystallen ab, welche zwei Molecüle Krystallwasser enthalten. Ueber 40° C. krystallisirt es in wasserfreien Würfeln. Beim Aufbewahren an der Luft zieht das Salz Feuchtigkeit an und erleidet unter Abscheidung von Jod eine theilweise Zersetzung. Das Jodnatrium löst sich bei 15° C. in 0,6 Thln. Wasser und in 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc.

Spec. Gew. der Jodnatriumlösung bei 19,5° C. nach Kremers:

Proc. NaJ:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Spec. Gew.:	1,040	1,082	1,142	1,200	1,262	1,330	1,410	1,491	1,590	1,695

Prüfung. Das Jodnatrium bilde ein weisses, krystallinisches, trockenes Pulver, welches sich in 3 Thln. Alkohol mit neutraler oder doch nur schwach alkalischer Reaction löst. Die sonstige Reinheit ist nach den unter *Kalium jodatum* angegebenen Methoden zu constatiren. Bei der Prüfung auf Natriumjodat ist jedoch keine zu rigorose Anforderung zu stellen. Die *Pharm. germ. Ed. II.* verlangt nur, dass die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodnatriumlösung (1 : 20) zugesetztes Chloroform nicht violett färbt.

Jodammonium: NH^4J.

Syn.: *Ammonium jodatum, Ammonium hydrojodatum.*

Darstellung. Das Jodammonium wird am geeignetsten bereitet durch Wechselzersetzung von Jodkalium mit Ammoniumsulfat. Zu diesem Behufe vermischt man die möglichst concentrirten Lösungen von 33 Thln. trockenen Jodkaliums und 13 Thln. trockenen Ammoniumsulfats, fügt dann das doppelte Volum Alkohol zu und lässt das Gemisch 24 Stunden stehen:

$$2KJ + (NH^4)^2SO^4 = 2NH^4J + K^2SO^4$$

Jodkalium (332) — Ammoniumsulfat (132) — Jodammonium (290) — Kaliumsulfat

Die Lösung des gebildeten Jodammoniums ist alsdann von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat abzufiltriren und im Wasserbade unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit oder einer kleinen Menge zerriebenen Ammoniumcarbonats zur Trockne zu verdampfen.

Das Jodammonium lässt sich auch bereiten durch Eingiessen der aus 4 Thln. Jod bereiteten Eisenjodürjodidlösung (vergl. *Kalium jodatum*) in eine Mischung von 6 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-gehalt und 20 Thln. Wasser:

$$\underset{\text{Eisenjodürjodid}}{Fe^3J^8} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{8NH^4.OH} = \underset{\text{Jodammonium}}{8NH^4J} + \underset{\text{Eisenoxyduloxydhydrat}}{Fe^3O^4 + xH^2O}$$

Die alkalisch reagirende Mischung werde alsdann einige Zeit erwärmt, um das Eisenoxyduloxydhydrat compacter zu machen, der Niederschlag hierauf abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und das alkalische Filtrat, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Salmiakgeist, zur Trockne verdampft.

Auch durch Auflösen von zerriebenem Jod in frisch bereiteter Schwefelammoniumlösung und Eindampfen der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Salmiakgeist, lässt sich das Jodammonium darstellen:

$$\underset{\text{Jod}}{2J} + \underset{\text{Ammoniumhydrosulfid}}{2NH^4.HS} = \underset{\text{Jodammonium}}{2NH^4J} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

Eigenschaften. Das auf die eine oder auf die andere Weise gewonnene Jodammonium bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Das Salz krystallisirt in Würfeln, welche unter Gelbfärbung an der Luft zerfliessen.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Prüfung. Das zur medicinischen Anwendung gelangende Präparat sei vollkommen farblos. Ein gelb gefärbtes Salz ist zu verwerfen. Die sonstige Reinheit des Präparates ergiebt sich durch die Flüchtigkeit, sowie die leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Die übrige Prüfung des Präparates ist in ähnlicher Weise auszuführen wie die des Jodkaliums.

Das bei der Aufbewahrung gelb gewordene Jodammonium kann leicht in folgender Weise regenerirt werden: Die Lösung des betreffenden Präparates werde mit Schwefelammonium bis zur Farblosigkeit versetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die wässerige Lösung, nach Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit, rasch im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Jodlithium: LiJ, bildet ein weisses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, welches in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. Die Darstellung desselben geschieht ähnlich der des Jodnatriums oder durch Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit Lithiumcarbonat.

4) Fluoride.

Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle werden durch Neutralisation der kohlensauren Salze oder der Hydroxyde mit Flusssäure in Platingefässen bereitet. Die wässerigen Lösungen der Alkalifluoride greifen Glas an.

Fluorkalium: KF. Weisses, zerfliessliches, bisweilen in würfelartigen Krystallen zu erhaltendes Salz. Mit Fluorwasserstoff verbindet es sich zu Fluorkalium-Fluorwasserstoff: $KF + HF$, welches blätterige Krystalle bildet, die leicht in reinem, schwer in flusssäurehaltigem Wasser löslich sind.

Fluornatrium: NaF. Würfelförmige, in 25 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Fluornatrium-Fluorwasserstoff: $NaF + HF$, bildet rhomboëdrische, in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche Krystalle.

Fluorammonium: NH^4F. Kleine, prismatische, luftbeständige Krystalle, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. NH^4Cl mit $3^1/_4$ Thln. Fluornatrium im Platintiegel zu erhalten. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung

resultirt Fluorammonium-Fluorwasserstoff: $NH^4F + HF$, als körnig-krystallinische, in feuchter Luft zerfliessliche Masse. Beide Fluoride dienen zum Aufschliessen von Silicaten.

c. Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle.

1) Oxyde.

Die normalen Oxyde der fünf Elemente der Gruppe der Alkalimetalle sind nach der allgemeinen Formel M^2O (M = einwerthiges Alkalimetall) zusammengesetzt. Im reinen Zustande sind dieselben wenig bekannt. Sie entstehen neben Verbindungen mit höherem Sauerstoffgehalte — Superoxyden — beim Erhitzen der Metalle in trockener Luft oder im trockenen Sauerstoffe. Sie werden ferner erhalten durch Erhitzen der Alkalinitrate auf eine sehr hohe Temperatur.

Das Kaliumoxyd: K^2O, und das Natriumoxyd: Na^2O, lassen sich auch darstellen durch Erhitzen der Hydroxyde mit den Metallen in äquivalenten Mengenverhältnissen:

$$KOH + K = K^2O + H.$$

Das Kalium- und das Natriumoxyd bilden graue, über Rothgluth schmelzbare Massen, die sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwickelung zu Hydroxyden verbinden.

2) Hydroxyde.

KOH	NaOH	NH^4OH [1])	LiOH
Kalium-hydroxyd	Natrium-hydroxyd	Ammonium-hydroxyd	Lithium-hydroxyd

Die Hydroxyde der Alkalimetalle entstehen durch Einwirkung von Calcium- oder von Baryumhydroxyd auf die entsprechenden Carbonate oder Sulfate.

Kaliumhydroxyd: KOH.

Moleculargewicht: 56.

(In 100 Thln., K : 69,64, O : 28,58, H : 1,78 oder K^2O : 83,93, H^2O : 16,07.)

Syn.: *Kalium hydricum*, *Kali causticum*, *Lapis causticus chirurgorum*, Kaliumoxydhydrat, Kaliumhydrat, Kalihydrat, Aetzkali, kaustisches Kali.

Geschichtliches. Das Kaliumhydroxyd scheint in mehr oder minder reinem Zustande schon im 8. Jahrhundert von Geber bereitet worden zu sein. Nachdem es längere Zeit als ein Element betrachtet

---

[1]) Nur in Lösung bekannt.

worden war, wies erst Davy die zusammengesetzte Natur desselben nach, indem er daraus 1807 das Kalium isolirte.

Darstellung. Der gewöhnliche Weg der Gewinnung von Kaliumhydroxyd besteht darin, dass man Kaliumcarbonat und Aetzkalk bei Gegenwart einer genügenden Menge Wassers in Wechselwirkung treten lässt:

K^2CO^3	+	$Ca(OH)^2$	=	$2KOH$	+	$CaCO^3$
Kalium-carbonat		Calcium-hydroxyd		Kalium-hydroxyd		Calcium-carbonat
(138)		(74)		(112)		

Zu diesem Behufe lasse man 3 Thle. guten Aetzkalks durch Befeuchten mit wenig Wasser zerfallen, rühre dann das feine Pulver mit 10 Thln. Wasser zu einem gleichmässigen Breie an und trage denselben in kleinen Portionen in eine Lösung von 4 Thln. Kaliumcarbonat (*Kalium carbonic. depurat.*) in der 10- bis 12fachen Menge Wasser, welche man in einem blanken eisernen Kessel oder in einem gusseisernen Grapen zum Sieden erhitzt hat, ein. Das Gemisch erhalte man alsdann so lange im Kochen — 5 bis 10 Minuten — bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit, nach dem Filtriren, beim Eintröpfeln in verdünnte Salzsäure kein Aufbrausen mehr bewirkt. Hierauf koche man die Lauge unter Ergänzung des verdampfenden Wassers noch eine kurze Zeit, um das gebildete Calciumcarbonat compacter zu machen. Schliesslich lasse man die Flüssigkeit in dem Kessel, in dem man die Operation vorgenommen hat, absetzen. Der Kessel ist zu diesem Behufe mit einem gut schliessenden Deckel zu versehen. Nach Verlauf einiger Stunden ziehe man die Lauge mittelst eines Hebers [1]) klar ab, rühre den im Kessel zurückgebliebenen Bodensatz nochmals mit siedendem Wasser an oder koche ihn damit auf, lasse wiederum absetzen und ziehe alsdann diese zweite, schwächere Lauge ebenfalls klar ab.

Je nach der Reinheit, welche das darzustellende Kaliumhydroxyd erlangen soll, wird man entweder rohes, gereinigtes oder ganz reines Kaliumcarbonat anwenden. In letzterem Falle benutze man an Stelle des gewöhnlichen Aetzkalkes gebrannten Marmor und nehme die Operation in einem Silberkessel vor. Zur Darstellung von reiner Kalilauge wasche man das aus gebranntem Marmor, oder eventuell auch aus Aetzkalk dargestellte Calciumhydroxyd vor der Anwendung mit Wasser aus, bis im Filtrate weder Chlor noch Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Auch zur Bereitung des *Liquor Kali caustici Pharm. germ. Ed. II.* ist reines Kaliumcarbonat und ausgewaschenes Calciumhydroxyd zu verwenden.

Die Lösung des Kaliumcarbonats darf in 10 bis 12 Thln. Wasser nicht mehr als 1 Thl. K^2CO^3 enthalten, weil anderenfalls eine Rückzersetzung zwischen dem gebildeten Kaliumhydroxyd und dem Calciumcarbonat stattfindet:

$$2KHO + CaCO^3 = K^2CO^3 + Ca(OH)^2.$$

Da die Lauge mit grosser Begierde Kohlensäure anzieht, so ist sie bei dem Absetzenlassen sorgfältig zu verschliessen, aus demselben Grunde sind Filtrationen derselben möglichst zu vermeiden.

---

[1]) Man bedient sich hierzu am geeignetsten eines sogenannten Gifthebers (Fig. 75, S. 168).

Liquor Kali caustici.

Die in der beschriebenen Weise dargestellte verdünnte Kalilauge werde behufs weiterer Concentration in einem blanken, eisernen, oder besser in einem silbernen Kessel möglichst schnell soweit eingedampft, bis eine erkaltete Probe derselben das gewünschte specifische Gewicht besitzt. Man lasse hierauf die Lauge etwas erkalten und giesse sie dann in eine gut verschliessbare, vorher genügend angewärmte Flasche. Die so gewonnene concentrirte Lauge ist einige Tage lang an einem kühlen Orte aufzubewahren, um hierdurch einestheils eine vollständige Klärung, anderentheils eine Abscheidung der noch gelösten, aus dem angewendeten Kaliumcarbonat stammenden, fremden Salze — Chlorkalium, Kaliumsulfat etc. — zu bewirken. Schliesslich bringe man die Lauge mittelst eines Glashebers in die dazu bestimmten Gefässe, welche durch Kautschukstopfen oder durch Glasstopfen, die mit Paraffin überzogen werden, gut zu verschliessen sind.

Eine derartig bereitete Lösung von Kaliumhydroxyd ist als *Liquor kali caustici* im Gebrauch. Die Kalilauge der *Pharm. germ. Ed. II.* soll eine klare, farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, stark ätzende Flüssigkeit bilden vom specif. Gew. 1,142 bis 1,146, entsprechend einem Gehalte von 15 Thln. festen Kaliumhydroxyds: KOH, in 100 Thln. der Lauge. Das specif. Gew. einer Kalilauge von 15 Proc. KOH-gehalte beträgt nach Gerlach nur 1,128 und nicht wie die *Pharm. germ. Ed. II.* angiebt, 1,142 — 1,146.

Kali causticum siccum.

Um die Auflösung des Kaliumhydroxyds in festes trockenes Aetzkali, *Kali causticum siccum*, zu verwandeln, dampfe man dieselbe in einem Silberkessel unter Umrühren mit einem Silberspatel soweit ein, bis ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan erstarrt. Man nehme alsdann den Silberkessel vom Feuer ab, rühre den Inhalt um, bis er erstarrt ist, und fülle das auf diese Weise resultirende grobe Pulver sofort in wohl verschliessbare, trockene, zuvor etwas erwärmte Gefässe ein.

Das derartig dargestellte Präparat: *Kali causticum siccum*, ist ein weisses, grobkörniges Pulver, welches noch 7 bis 8 Proc. Wasser enthält.

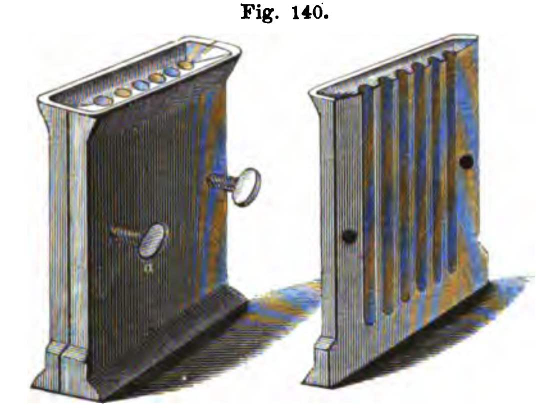
Kali causticum fusum.

Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd wird erhalten, wenn das Eindampfen der Kalilauge im Silberkessel soweit fortgesetzt wird, bis der Inhalt des Kessels bei einer der Glühhitze nahen Temperatur ölartig ruhig schmilzt und weisse, ätzende Dämpfe von Kaliumhydroxyd auszustossen beginnt. Die auf diese Weise erhaltene, wasserfreie, feurig flüssige Masse wird alsdann entweder in eiserne, innen versilberte Formen gegossen (Fig. 140) und so in federkieldicken Stengeln erhalten: *Kali causticum in baculis s. Lapis causticus chirurgorum*, oder man giesst dieselbe auf ein Metallblech aus und zerschlägt nach dem Erkalten die Masse in Stücke: *Kali causticum fusum in frustulis.* Beide Prä-

parate müssen sofort nach dem Erstarren in trockne, warme Gefässe gebracht und dann sorgfältig verschlossen werden. Das käufliche *Kali causticum fusum* enthält ausser anderen Verunreinigungen gewöhnlich wechselnde Mengen von Wasser.

Reinigung des käuflichen Aetzkalis. Das in vorstehender Weise bereitete Kaliumhydroxyd enthält stets, wenn es nicht aus reinem Kaliumcarbonat und gebranntem Marmor in einer Silberschale bereitet wurde, neben

Fig. 140.



kleinen Mengen von Kaliumcarbonat — letzteres ist auch in dem reinen Präparate enthalten — je nach der Beschaffenheit der zur Darstellung angewendeten Materialien, noch grössere oder geringere Mengen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumsilicat, Thonerde, Eisen- und Manganhydroxyd.

Um das Kaliumhydroxyd von diesen Verunreinigungen möglichst zu befreien, übergiesse man in einer Flasche 1 Thl. *Kali causticum siccum* oder besser *Kali causticum fusum* mit 3 bis 4 Thln. höchst rectificirten Alkohols und lasse die durch häufiges Umschütteln bewirkte Lösung einige Zeit absetzen. Es bilden sich hierbei zwei Schichten, von denen die untere wässerige Schicht die als Verunreinigungen beigemengten Salze, die obere alkoholische Schicht dagegen das Kaliumhydroxyd mit nur noch sehr kleinen Mengen von Chlorkalium und Kaliumsilicat enthält. Die obere klare Schicht ist sodann mittelst eines Hebers von der unteren zu trennen, durch Destillation von der grössten Menge des Alkohols zu befreien und schliesslich im Silberkessel bis zum ruhigen Schmelzen zu erhitzen: *Kali causticum alkoholo depuratum.*

100 Thle. reines Kaliumcarbonat müssen der Theorie nach 81,16 Thle. festes Kalihydrat oder 544 Thle. *Liquor kali caustici* von 15 Proc. liefern:

$$\underset{138}{K^2CO^3} : \underset{112}{2KOH} = 100 : x;\ x = 81,16.$$

In praxi wird die Ausbeute wohl kaum mehr als 66 Thle. festen Kaliumhydroxyds oder 440 Thle. officineller Kalilauge von 15 Proc. betragen.

Eine sehr reine Kalilauge wird erhalten durch Wechselwirkung von reinem Kaliumsulfat mit reinem Baryumhydroxyd:

$$\underset{\substack{\text{Kaliumsulfat} \\ (174)}}{K^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Baryumhydroxyd} \\ (315)}}{[Ba(OH)^2 + 8H^2O]} = \underset{\substack{\text{Kaliumhydroxyd} \\ (112)}}{2KOH}$$

$$+ \underset{\text{Baryumsulfat}}{BaSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{8H^2O}$$

Zu diesem Zwecke erhitze man eine Lösung von 10 Thln. Kaliumsulfat in 100 bis 120 Thln. Wasser in einem blanken eisernen Kessel zum Kochen, trage in die siedende Flüssigkeit eine Lösung von 18 Thln. krystallisirten Barythydrats in 70 bis 80 Thln. heissen Wassers (unfiltrirt) ein und füge dann noch tropfenweise soviel Barytwasser zu, bis ein geringer Ueberschuss von Baryumhydroxyd vorhanden ist, mithin eine Probe der filtrirten Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort, sondern erst nach einigen Secunden eine schwache Trübung zeigt. Hierauf lasse man die Mischung gut bedeckt absetzen und verfahre wie oben erörtert ist. Der geringe Ueberschuss von Baryumhydroxyd wird beim Absetzenlassen und Eindampfen der Lauge als Baryumcarbonat abgeschieden.

Die technische Darstellung des Kaliumhydroxyds gelangt entweder durch Wechselwirkung von Kaliumcarbonat und Aetzkalk, oder entsprechend der des technisch dargestellten Aetznatrons, zur Ausführung.

Eigenschaften. Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd bildet eine weisse, krystallinische, spröde Masse von faserig-krystallinischem Bruche. Bei schwacher Rothgluth schmilzt dasselbe zu einer farblosen, ölartig fliessenden Masse, welche bei starker Rothgluth sich in geringer Menge in weissen, ätzenden Dämpfen unzersetzt verflüchtigt. Bei Weissgluthhitze zerfällt das Kaliumhydroxyd in Kalium, Sauerstoff und Wasserstoff. Das specifische Gewicht des Kaliumhydroxyds beträgt 2,05. Beim Aufbewahren an der Luft zieht es mit Begierde Wasser und Kohlensäureanhydrid an, und zerfliesst in Folge dessen allmälig zu einem Liquidum, welches Kaliumcarbonat in Lösung enthält. In Wasser und in Alkohol löst sich das Kaliumhydroxyd mit grosser Leichtigkeit und unter starker Erwärmung auf; wenig löslich ist dasselbe in Aether. Eine im Verhältniss von 1:6 bereitete alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd war früher als *Tinctura kalina* im Gebrauch. Letztere nimmt mit der Zeit eine braune Farbe an, indem das Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Luft zersetzend auf den Alkohol, unter Bildung von Essigsäure, Aldehyd, Aldehydharz etc., einwirkt. Ein Theil Kaliumhydroxyd bedarf zur Lösung eines halben Theiles kalten Wassers.

Aus sehr concentrirter wässeriger Kalilauge scheiden sich bei niederer Temperatur Tafeln oder Octaëder ab, denen die Formel $KOH + 2H^2O$ zukommt. Die Lösungen des Kaliumhydroxyds wirken ebenso wie die feste Verbindung im höchsten Grade ätzend. Sogar in sehr verdünntem Zustande besitzt die Kalilauge noch einen ätzenden, laugenhaften Geschmack. Die Haut wird durch Kalilauge schlüpfrig gemacht, indem sich die Epidermis auflöst. In gleicher Weise wirkt das Kaliumhydroxyd, sowohl im festen als auch im gelösten Zustande, auf alle Eiweisskörper ein. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung desselben zum Aetzen.

Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base, welche im Stande ist, sich selbst mit den schwächsten Säuren, unter Austritt von Wasser, zu Salzen zu vereinigen. Verdünnte Lösungen bläuen noch rothes Lackmuspapier, bräunen den Farbstoff der Curcumawurzel und färben Veilchensaft grün. Die Lösungen der Erd- und Schwermetallsalze werden

durch Kaliumhydroxyd, unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde und Bildung von Alkalisalz, zerlegt, z. B.:

$MgSO^4$	+	$2KOH$	=	$Mg(OH)^2$	+	K^2SO^4
Magnesium-sulfat		Kalium-hydroxyd		Magnesium-hydroxyd		Kalium-sulfat
$CuCl^2$	+	$2KOH$	=	$Cu(OH)^2$	+	$2KCl$
Kupfer-chlorid		Kalium-hydroxyd		Kupfer-hydroxyd		Chlor-kalium

Fette und fette Oele bilden bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd Seifen und werden in Folge dessen in Wasser löslich.

Anwendung. Das Kaliumhydroxyd findet Verwendung in der analytischen Chemie (zur Kohlensäureabsorption, zur Salpetersäurebestimmung etc.), sowie in der Technik zur Darstellung der Oxalsäure, der Schmierseifen, zum Büken leinener und baumwollener Gespinnste etc. Zu letzteren Zwecken dient häufig eine direct aus Holzasche durch Einwirkung von Aetzkalk bereitete Lauge.

Prüfung.

a) *Kali causticum fusum.*

Das Präparat sei vollkommen weiss und trocken, und verliere, in einem Silbertiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, kein oder doch nur eine sehr geringe Menge Wasser.

1 Thl. des festen Kalihydrats liefere mit 2 Thln. destillirten Wassers eine nahezu klare Lösung. Mischt man dieselbe mit der vierfachen Menge Alkohol, so darf sich nur eine sehr geringe Menge einer wässerigen Schicht oder eines krystallinischen Niederschlages — Chlorkalium, Kaliumsulfat etc. — am Boden des Gefässes absondern.

Kaliumcarbonat. Die wässerige Lösung des Kalihydrats (1 : 2) veranlasse beim Eintröpfeln in überschüssige, verdünnte Salpetersäure keine oder doch nur eine sehr geringe Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Die mit Salpetersäure übersättigte verdünnte Lösung (1 : 10) gebe auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine schwache Trübung — Chlorkalium —; ebenso werde die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung (1 : 10) durch Chlorbaryumlösung nur sehr wenig getrübt — Kaliumsulfat —, durch Schwefelwasserstoff dagegen gar nicht verändert — Kupfer-, Blei-, Arsenverbindungen.

Schwefelammonium veranlasse in der verdünnten Lösung (1 : 10) nur eine schwache Grünfärbung — Eisen. Verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, rufe auch nach längerem Stehen keine Trübung hervor — Baryumhydroxyd. Mit Salzsäure übersättigt und dann mit Ammoniak im geringen Ueberschuss versetzt, scheide sich aus der Kalilauge kein Aluminiumhydroxyd (meist erst bei längerem Stehen) aus.

Kaliumnitrat. Ein Theil der Auflösung (1 : 2) werde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und durch 1 bis 2 Tropfen Indigolösung blass blau gefärbt. Die Färbung verschwinde nicht beim längeren Erhitzen des Gemisches auf 90 bis 100°. Ebensowenig liefere die mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachte Lösung (1 : 2), nach dem Vermischen mit einem gleichen

Volumen concentrirter Schwefelsäure, bei der Ueberschichtung mit Eisenvitriollösung eine braune Zone.

b) *Liquor kali caustici.*

Die Prüfung des *Liquor kali caustici* ist in gleicher Weise, wie die des festen Kaliumhydroxyds zu bewirken. Derselbe sei klar und farblos oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbt und besitze nach der *Pharm. germ. Ed. II.* ein specif. Gewicht von 1,142 bis 1,146, entsprechend einem Gehalte von 15 Proc. KOH (vergl. S. 496).

Mit dem vierfachen Volum Kalkwasser gekocht, soll der Liquor ein Filtrat liefern, welches, in Salpetersäure gegossen, nicht aufbraust. Ein Gehalt von circa 1 Proc. K^2CO^3 ist somit zulässig; ein grösserer Gehalt an K^2CO^3 würde sich nach obiger Behandlung durch Entwickelung von CO^2 zu erkennen geben.

Soll der Gehalt einer Kalilauge an festem Kaliumhydroxyd bestimmt werden, so kann dies bei einem reinen Präparate mit Genauigkeit durch die Ermittelung des specifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung nachstehender Tabelle, geschehen. In der gewöhnlichen, mehr oder minder unreinen Kalilauge ist der Gehalt auf diese Weise jedoch nur annähernd zu bestimmen. Genauere Resultate liefert die maassanalytische Bestimmung.

Zu diesem Behufe wäge man sich in einem kleinen Becherglase von der zu prüfenden Lauge, je nach der Concentration derselben, 7,5 bis 15 g ab, giesse die genau gewogene Menge in einen 200- oder 250 ccm-Kolben, spüle das Becherglas wiederholt mit destillirtem Wasser nach und verdünne schliesslich das Ganze genau auf 200, bezüglich auf 250 ccm.

a) Titration mit titrirter Schwefelsäure und Barytwasser. Von dieser gleichmässig gemischten Flüssigkeit messe man alsdann vermittelst einer Pipette 50 ccm genau ab, bringe dieselben in eine Kochflasche (s. S. 131), füge einige Tropfen Lackmus- oder Rosolsäurelösung hinzu und lasse aus einer Bürette soviel titrirte Schwefelsäure (s. S. 269) zufliessen, bis dieselbe stark vorwaltet, was sich leicht durch die Rothfärbung des Lackmusfarbstoffes oder das Verschwinden der Rosolsäurefärbung anzeigt. Die Menge der zugefügten titrirten Schwefelsäure ist zu notiren (A). Hierauf erhitze man die Mischung zum Kochen und erhalte sie einige Minuten darin, um etwa kleine Mengen von Kohlensäure, herrührend aus dem stets vorhandenen Kaliumcarbonat, auszutreiben. Zu der etwas erkalteten, bei Anwendung von Lackmus zwiebelrothen, bei Benutzung von Rosolsäure nahezu farblosen oder schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit lasse man dann unter stetem Umschwenken so viel titrirten Barytwassers (s. S. 143) zufliessen, bis die Rothfärbung des Lackmusfarbstoffes eben in Roth-violett übergeht oder die Rosafärbung der Rosolsäure wieder eintritt — Rücktitration. Aus der Menge des titrirten Barytwassers, welche zu dieser Rücktitration erforderlich war, lässt sich leicht der Ueberschuss (B) an titrirter Schwefelsäure, der zu den angewendeten 50 ccm Kalilösung zugesetzt worden war, berechnen. Aus der Differenz von A und B kann dann die wirklich zur Neutralisation erforderlich gewesene Menge Schwefelsäure und aus dieser schliesslich das in den angewendeten 50 ccm Kalilösung vorhandene KOH leicht ermittelt werden.

Beispiel. Es seien angewendet worden 9,1 g Kalilauge. Diese seien auf 200 ccm verdünnt, hiervon 50 ccm genommen, letztere mit 20 ccm titrirter Schwefelsäure gekocht und zur Rücktitration 40 ccm titrirten Barytwassers erforderlich gewesen. Die titrirte Schwefelsäure möge in einem Cubikcentimeter 0,03802 g H^2SO^4 enthalten und 5,72 ccm Barytwasser mögen 1 ccm titrirter Schwefelsäure entsprechen (s. S. 270).

Aus den zur Rücktitration verwendeten 40 ccm titrirten Barytwassers ist zunächst nach der Gleichung:

$$5,72 : 1 = 40 : x = 6,993 \text{ ccm titrirter Schwefelsäure},$$

die Menge der überschüssig zugesetzten titrirten Schwefelsäure zu berechnen. Es sind also in Wirklichkeit zur Neutralisation des, in den angewendeten 50 ccm Kalilösung, vorhandenen KOH erforderlich gewesen 20 — 6,993 = 13,007 ccm titrirter Schwefelsäure. Da nun 1 ccm titrirter Schwefelsäure 0,03802 g H^2SO^4 enthält, so enthalten jene 13,007 ccm 0,49452 g H^2SO^4:

$$1 : 0,038020 = 13,007 : x; \quad x = 0,49452.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{(98)}{H^2SO^4} + \underset{(112)}{2KOH} = K^2SO^4 + 2H^2O$$

entsprechen 98 Thle. H^2SO^4 112 Thln. KOH; die zur Neutralisation erforderlich gewesenen 0,49452 g H^2SO^4 werden somit 0,56517 g KOH entsprechen:

$$98 : 112 = 0,49452 : x; \quad x = 0,56517.$$

Die angewendeten 50 ccm Kalilösung enthalten somit 0,56517 g KOH; 200 ccm oder 9,1 g der zu bestimmenden Kalilauge also 2,26068 g KOH, entsprechend 24,84 Proc. KOH:

$$9,1 : 2,26068 = 100 : x; \quad x : 24,84.$$

b) Titration mit Normalsalzsäure und Normalkalilauge. Man bringe, wie oben erörtert ist, 50 ccm der auf 200 ccm verdünnten Kalilösung in eine Kochflasche, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lasse aus einer Bürette Normalsalzsäure im starken Ueberschuss zufliessen. Hierauf erhitze man die Mischung zum Kochen, erhalte sie einige Minuten darin und lasse dann zu der etwas erkalteten, farblosen Flüssigkeit tropfenweise soviel Normalkalilauge zufliessen, bis die Mischung eine bleibende Rosafärbung angenommen hat. Die Berechnung ist wie oben (siehe a) auszuführen.

Beispiel. Angenommen, es seien 9,1 g Kalilauge angewendet, diese auf 200 ccm verdünnt und hiervon 50 ccm abgemessen worden. Letztere seien dann mit 15 ccm Normalsalzsäure gekocht worden und zur Rücktitration des Säureüberschusses 4,9 ccm Normalkalilauge erforderlich gewesen. Da 1 ccm Normalkalilauge 1 ccm Normalsalzsäure sättigt (vergl. S. 229), so waren zur Neutralisation des, in den angewendeten 50 ccm Kalilösung enthaltenen KOH erforderlich 15 — 4,9 = 10,1 ccm Normalsalzsäure.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(36,5)}{HCl} + \underset{(56)}{KOH} = KCl + H^2O$$

entsprechen 36,5 Thle. HCl 56 Thln. KOH; 0,0365 g HCl, welche in 1 ccm Normalsalzsäure (1000 ccm = 36,5 g HCl) enthalten sind, werden somit 0,056 g KOH sättigen; 10,1 ccm Normalsalzsäure, welche zur Sättigung der angewendeten 50 ccm Kalilösung erforderlich waren, werden daher 10,1 × 0,056 = 0,5656 g KOH entsprechen. Die zur Titration angewendeten 50 ccm Kalilösung enthalten somit 0,5656 g KOH; 200 ccm = 9,1 g der zu bestimmenden Kalilauge daher 2,2624 g KOH, entsprechend 24,86 Proc. KOH:

$$9,1 : 2,2624 = 100 : x; \quad x = 24,86.$$

Handelt es sich um die Bestimmung von festem Kalihydrat, so wäge man sich eine Durchschnittsprobe desselben von 2 bis 3 g genau ab, löse dieselbe in Wasser, verdünne dieselbe auf 200 oder 250 ccm und titrire hiervon 50 ccm, wie oben erörtert.

Specifisches Gewicht der Kalilauge bei verschiedenem Gehalt an KOH. Temperatur 15° C., nach Gerlach.

Proc. KOH	Specif. Gew.	Proc. KOH	Specif. Gew.	Proc. KOH	Specif. Gew.
1	1,009	21	1,188	41	1,425
2	1,017	22	1,198	42	1,438
3	1,025	23	1,209	43	1,450
4	1,033	24	1,220	44	1,462
5	1,041	25	1,230	45	1,475
6	1,049	26	1,241	46	1,488
7	1,058	27	1,252	47	1,499
8	1,065	28	1,264	48	1,511
9	1,074	29	1,278	49	1,527
10	1,083	30	1,288	50	1,539
11	1,092	31	1,300	51	1,552
12	1,101	32	1,311	52	1,565
13	1,111	33	1,324	53	1,578
14	1,119	34	1,336	54	1,590
15	1,128	35	1,349	55	1,604
16	1,137	36	1,361	56	1,618
17	1,146	37	1,374	57	1,630
18	1,155	38	1,387	58	1,641
19	1,166	39	1,400	59	1,655
20	1,177	40	1,411	60	1,667

Normal-Kalilauge.

Liquor Kalii hydrici volumetricus.

Als Normal-Kalilauge bezeichnet man eine wässerige Lösung von 56 g Kaliumhydroxyd: KOH, zu 1000 ccm.

Darstellung. Zur Bereitung der Normal-Kalilauge löse man 60 bis 65 g möglichst chlorfreien, geschmolzenen Kalihydrats in Wasser zu 1000 ccm auf oder verdünne 400 ccm der officinellen Kalilauge (von 15 Proc. KOH) zu 1000 ccm, und versetze diese Lösung in einem verschliessbaren Gefässe vorsichtig mit soviel kalt gesättigten Barytwassers (1 : 20), als noch eine Trübung von ausgeschiedenem Baryumcarbonat und -sulfat entsteht. Die Mischung lasse man hierauf gut verschlossen absetzen, giesse die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab und filtrire die letzten Antheile. Sollte man vorziehen die Kalilauge direct erst darzustellen, so koche man eine Lösung von 80 g reinen

Kaliumcarbonats in 900 g Wasser mit Calciumhydroxyd, welches durch Löschen von 60 g Aetzkalk bereitet und dann sorgfältig mit Wasser ausgewaschen ist, in der auf S. 495 angegebenen Weise. Sodann lasse man die kohlensäurefreie Lauge in einem gut verschlossenen Gefässe absetzen, giesse hierauf die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab und filtrire die letzten trüben Antheile.

Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte, klare, möglichst kohlensäurefreie Kalilösung ist gegen Oxalsäurelösung einzustellen. Zu diesem Zwecke löse man 6,3 g chemisch reiner, zerriebener und zwischen Fliesspapier gepresster, lufttrockener, krystallisirter Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, zu 100 ccm auf, messe von dieser Lösung mittelst einer Pipette 10 ccm = 0,63 g $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ ab, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lasse aus einer Bürette unter Umschwenken soviel von der einzustellenden Kalilösung zufliessen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. Da nach der Gleichung:

$$\underset{(126)}{(C^2H^2O^4 + 2H^2O)} + \underset{(112)}{2KOH} = C^2K^2O^4 + 4H^2O$$

126 Thle. Oxalsäure 112 Thle. Kalihydrat sättigen, so werden die 0,63 g Oxalsäure, welche in den angewendeten 10 ccm obiger Oxalsäurelösung enthalten sind, 0,56 g Kalihydrat neutralisiren. Wäre die einzustellende Kalilösung bereits normal, d. h. enthielte sie 56 g KOH im Liter, so würden jene 0,56 g KOH in 10 ccm derselben enthalten sein, es würden also dann 10 ccm obiger Oxalsäurelösung genau 10 ccm der Kalilösung zur Neutralisation erfordern. Da jedoch die nach obigen Angaben erhaltene Kalilösung mehr als 56 g KOH im Liter enthält, so werden zur Neutralisation von 10 ccm obiger Oxalsäurelösung naturgemäss weniger als 10 ccm Kalilösung erforderlich sein. Um letztere daher auf den Normalgehalt von 56 g KOH zu 1000 ccm zu bringen, ist sie mit soviel Wasser zu verdünnen, dass 10 ccm Oxalsäurelösung genau durch 10 ccm Kalilösung neutralisirt werden.

Angenommen, es seien zur Neutralisation von 10 ccm obiger Oxalsäurelösung nur 9,5 ccm der einzustellenden Kalilösung verbraucht worden, so würden somit, entsprechend den obigen Angaben, 9,5 ccm derselben noch mit 10 — 9,5 = 0,5 ccm Wasser, oder 950 ccm Kalilösung mit 50 ccm Wasser zu verdünnen sein, um die Kalilösung zur Normal-Kalilauge zu machen. Nach vollzogener Verdünnung ist dann die Einstellung zur Controle zu wiederholen.

Die Normal-Kalilauge, von der man zweckmässig mehrere Liter auf einmal bereitet, ist in Flaschen aufzubewahren, die durch ein aufgesetztes Kalirohr vor Aufnahme von Kohlensäure geschützt sind (s. Fig. 66 auf S. 143). Auch die zur Titration zu verwendende Bürette ist oben mit einem Kalirohr zu versehen und in der auf S. 144 erörterten Weise von unten mit der Normal-Kalilauge zu füllen.

Natriumhydroxyd: NaOH.

Moleculargewicht: 40.

(In 100 Thln., Na: 57,5, O: 40,0, H: 2,5 oder Na^2O: 77,5, H^2O: 22,5.)

Syn.: *Natrium hydricum, Natrum causticum*, Natriumoxydhydrat, Natriumhydrat, Natronhydrat, Aetznatron, Seifenstein, Kaustisches Natron.

Geschichtliches. Das Natriumhydroxyd scheint im unreinen Zustande schon im Alterthume zur Darstellung von Seife verwendet zu

sein. Im reineren Zustande wurde dasselbe 1755 von Black, durch Wechselwirkung von Soda und Aetzkalk, sowie 1774 von Scheele durch Zersetzung von Kochsalz mit Bleioxyd, dargestellt. Bis zum Jahre 1807, wo Davy das metallische Natrium isolirte, galt das Aetznatron als ein Element.

Darstellung. Die Bereitung des Natriumhydroxyds geschieht in ähnlicher Weise aus dem Natriumcarbonat, wie die des Kaliumhydroxyds aus dem Kaliumcarbonat (siehe S. 495). Man trage den aus 3 Thln. Aetzkalk und 10 Thln. Wassers bereiteten Kalkbrei in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von 8 Thln. krystallisirten Natriumcarbonats in der acht- bis zehnfachen Menge Wassers ein, und koche bis alles Natriumcarbonat in Natriumhydroxyd verwandelt ist:

$$(Na^2CO^3 + 10H^2O) + Ca(OH)^2 = 2NaOH + CaCO^3 + 10H^2O$$

Natriumcarbonat	Calcium-hydroxyd	Natrium-hydroxyd	Calcium-carbonat	Wasser
(286)	(74)	(80)		

Dampft man dann die geklärte Lösung ein, bis sie bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,170 besitzt, so erhält man eine Lauge, welche nach der *Pharm. germ. Ed. II.* als *Liquor natri caustici* Verwendung findet. Dieselbe soll eine klare, farblose, oder doch nur wenig gelbliche Flüssigkeit sein, vom specif. Gew. 1,168 bis 1,172, entsprechend einem Gehalte von 15 Proc. NaOH.

Durch weiteres Eindampfen in einem Silberkessel kann hieraus, entsprechend dem Kaliumhydroxyd, *Natrum causticum siccum* und *Natrum causticum fusum* bereitet werden.

Der Theorie nach liefern 100 Thle. $(Na^2CO^3 + 10H^2O)$ 27,9 Thle. festes NaOH oder 186 Thle. Liquor von 15 Proc. NaOH:

$$(Na^2CO^3 + 10H^2O) : 2NaOH = 100 : x; \quad x = 27,9.$$
$$286 \qquad : \qquad 80$$

In praxi natürlich beträchtlich weniger.

Chemisch reines Natriumhydroxyd wird am besten aus metallischem Natrium dargestellt — *Natrum causticum e natrio paratum.* Zu diesem Zwecke bringt man Natrium in kleinen Stücken allmälig mit wenig Wasser zusammen, welches sich in einer gut abgekühlten Silberschale befindet. Die auf diese Weise resultirende Masse wird schliesslich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und das geschmolzene Hydroxyd dann in Formen gegossen.

Rohes Aetznatron.

Das im Handel vorkommende rohe Aetznatron, der Seifenstein, und dessen Auflösung, die rohe Natronlauge, werden grösstentheils direct bei der Sodafabrikation erzeugt (s. dort). Dies geschieht dadurch, dass man die Menge der Kohle, welche man dem Gemische von Natriumsulfat und Calciumcarbonat zur Sodaerzeugung unter gewöhnlichen Umständen zuzusetzen pflegt, vergrössert und hierdurch die Bildung von Aetzkalk, sowie weiter die von Natriumhydroxyd befördert. Die so erzeugte Rohsoda wird alsdann sofort mit Wasser

von 50° ausgelaugt und die geklärte Lauge bis auf ein specif. Gew. von 1,5 eingedampft. Aus einer derartig concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Chlornatrium aus, während das Natriumhydroxyd mit kleinen Mengen jener Salze in Lösung bleibt. Die roth gefärbte Mutterlauge — Rothlauge — wird alsdann behufs weiterer Verarbeitung auf Natriumhydroxyd noch in geeigneter Weise von den beigemengten Schwefel- und Cyanverbindungen befreit (vergl. Soda).

Specifisches Gewicht der Natronlauge bei verschiedenem Gehalt an NaOH. Temperatur 15° C., nach Gerlach.

Proc. NaOH	Specif. Gew.	Proc. NaOH	Specif. Gew.	Proc. NaOH	Specif. Gew.
1	1,012	21	1,236	41	1,447
2	1,023	22	1,247	42	1,456
3	1,035	23	1,258	43	1,468
4	1,046	24	1,269	44	1,478
5	1,059	25	1,279	45	1,488
6	1,070	26	1,290	46	1,499
7	1,081	27	1,300	47	1,508
8	1,092	28	1,310	48	1,519
9	1,103	29	1,321	49	1,529
10	1,115	30	1,332	50	1,540
11	1,126	31	1,343	51	1,550
12	1,137	32	1,351	52	1,560
13	1,148	33	1,363	53	1,570
14	1,159	34	1,374	54	1,580
15	1,170	35	1,384	55	1,591
16	1,181	36	1,395	56	1,601
17	1,192	37	1,405	57	1,611
18	1,202	38	1,415	58	1,622
19	1,213	39	1,426	59	1,633
20	1,225	40	1,437	60	1,643

Eigenschaften. Das reine, zuvor geschmolzene Natriumhydroxyd gleicht im Wesentlichen dem Kaliumhydroxyd. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse vom specif. Gew. 2,13, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Bei Aufbewahrung an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und überzieht sich allmälig, ohne dabei zu zerfliessen, mit einer Schicht von Natriumcarbonat. Bei Rothgluthhitze schmilzt das Natriumhydroxyd; bei höherer Temperatur erleidet es eine Verflüchtigung, jedoch schwieriger als dies bei dem Kaliumhydroxyd der Fall ist. Bei Weissgluth zerfällt es in Natrium, Sauerstoff und Wasserstoff. Aus sehr con-

centrirter Natronlauge scheiden sich bei 0° Krystalle von der Formel $NaOH + 3^1/_2 H^2O$ aus, welche jedoch schon bei + 6° zu einer Flüssigkeit von 1,405 specif. Gew. wieder schmelzen. Das Natriumhydroxyd ist ebenso wie das Kaliumhydroxyd eine starke Base, welche im Allgemeinen das gleiche Verhalten wie letzteres zeigt.

Beim Eintragen des mit Salzsäure neutralisirten Natriumhydroxyds in eine Lösung von Platinchlorid entsteht keine Fällung, ebensowenig, wenn man das Natriumhydroxyd mit überschüssiger Weinsäurelösung in Berührung bringt — Unterschied vom Kaliumhydroxyd.

Anwendung. Das Natriumhydroxyd findet in fester und in gelöster Form eine ausgedehnte Anwendung in der analytischen Chemie, sowie in Künsten und Gewerben; z. B. zur Darstellung von Seife, zum Büken leinener und baumwollener Gewebe, als Reinigungs- und Entfettungsmittel etc.

Die Prüfung des Natriumhydroxydes, ebenso die maassanalytische Bestimmung desselben ist in gleicher Weise, wie die des Kaliumhydroxydes, zur Ausführung zu bringen.

Normal-Natronlauge.

Liquor Natrii hydrici volumetricus.

Als Normal-Natronlauge bezeichnet man eine wässerige Lösung von 40 g Natriumhydroxyd, NaOH, zu 1000 ccm.

Die Darstellung der Normal-Natronlauge geschieht in ähnlicher Weise wie die der Normal-Kalilauge (vergl. S. 502). Soll die Natronlauge an sich zu diesem Zwecke erst dargestellt werden, so koche man eine Lösung von 160 g reinen, krystallisirten Natriumcarbonats in 900 g Wasser mit Calciumhydroxyd, welches durch Löschen von 60 g Aetzkalk und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser bereitet ist.

Da die Normal-Natronlauge den gleichen Wirkungswerth besitzt wie die Normal-Kalilauge, so ist auch die Einstellung derselben genau in der nämlichen Weise gegen eine Lösung von 6,3 g chemisch reiner, krystallisirter Oxalsäure zu 100 ccm zu bewirken (vergl. S. 503).

Die Aufbewahrung und Handhabung der Normal-Natronlauge geschieht wie die der Normal-Kalilauge.

Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$.

Das dem Kalium- und Natriumhydroxyd entsprechende Ammoniumhydroxyd ist im reinen Zustande nicht bekannt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass dasselbe in der wässerigen, durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Wasser erhaltenen Aetzammoniakflüssigkeit — *Liquor ammonii caustici* — enthalten ist. Für das Vorhandensein des Ammoniumhydroxyds in einer derartigen wässerigen Ammoniaklösung

spricht die nicht unbeträchtliche Wärmeentwickelung, welche man beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser beobachtet, die wohl nur auf eine chemische Vereinigung von Ammoniak und Wasser im Sinne der Gleichung:

$$NH^3 + H^2O = NH^4.OH,$$

zurückzuführen ist. Auch die mit dem gelösten Kalium- und Natriumhydroxyd übereinstimmenden chemischen Eigenschaften der wässerigen Ammoniaklösung, ferner die Analogie mit dem isolirbaren Ammoniumsulfhydrat: $NH^4.SH$, sowie die Constitution der beständigeren, im reinen Zustande isolirbaren, organischen Ammoniumbasen, welche man als Ammoniumhydroxyd auffassen kann, deren vier Ammoniumwasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind:

$NH^4.OH$	$N(CH^3)^4.OH$
Ammoniumhydroxyd	Tetramethylammoniumhydroxyd

weisen auf die Existenz von Ammoniumhydroxyd in der wässerigen Ammoniakflüssigkeit hin. Bezüglich des Leitungsvermögens für Wärme, sowie der Neutralisationswärme, welche bei der Sättigung mit Schwefelsäure erzeugt wird, soll allerdings zwischen der wässerigen Ammoniaklösung und der des Natriumhydroxyds eine Verschiedenheit obwalten.

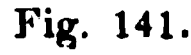
1. Wässerige Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: *Liquor ammonii caustici*, *Spiritus salis ammoniaci causticus*, Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande war der Salmiakgeist schon im Mittelalter als *Spiritus urinae* und als *Spiritus cornu cervi* bekannt. Im reinen Zustande scheint derselbe zuerst im Anfange des 18. Jahrhunderts von Kunkel dargestellt zu sein.

Darstellung. Die Bereitung des Salmiakgeistes geschieht im pharmaceutischen Laboratorium am geeignetsten in folgender Weise: In einen geräumigen Glaskolben bringe man 10 Thle. krystallisirten oder grob gepulverten Salmiaks, füge dazu 10 bis 12 Thle. Aetzkalk, welchen man zuvor durch Besprengen mit 4 Thln. Wasser zu Pulver hat zerfallen lassen, und schliesslich 20 Thle. Wasser. Nachdem die Masse durch Umschwenken oder durch vorsichtiges Umrühren mit einem Holzstabe vollständig gemischt worden ist, verschliesse man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen einer Oeffnung sich ein Sicherheitstrichter, in dessen anderer Oeffnung sich ein rechtwinkelig gebogenes Rohr befindet. Letzteres wird mit einer Woulff'schen, etwas Wasser enthaltenden Flasche *d* (Fig. 141, a. f. S.) in Verbindung gebracht und diese mit einer gewöhnlichen Flasche *g*, welche 20 Thle. destillirtes Wasser enthält. Das Einleitungsrohr in die Flasche *g*, welche zweckmässig in kaltes Wasser gestellt wird, muss bis auf den Boden derselben herabreichen. Um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *g* in *d* oder aus *d* in *a* zu verhüten, ist es erforderlich, die Woulff'sche Flasche mit einem bis auf den Boden derselben reichenden Sicherheitsrohre *c* und den Entwickelungskolben,

wie schon erwähnt, mit einem Sicherheitstrichter zu versehen. Ist der Apparat auf vorstehende Weise zusammengestellt und hat man sich von der Dichtigkeit desselben überzeugt, so setze man den Entwickelungskolben *a* in eine Sandcapelle, umgebe ihn bis über das darin befindliche Gemisch, welches den Kolben nur etwa $^2/_3$ anfüllen darf, mit Sand und befördere die Ammoniakentwickelung durch gelindes Feuer; nur gegen Ende der Operation verstärke man die Wärme.


Fig. 141.



Das Erhitzen werde so lange fortgesetzt, als noch eine Gasentwickelung zu bemerken ist. Hierauf löse man die zwischen dem Kolben *a* und der Waschflasche *d* befindliche Verbindung, öffne den Kolben und fülle denselben mit warmem Wasser, um das gebildete Chlorcalcium aufzuweichen. Die in *g* gewonnene wässerige Ammoniakflüssigkeit ist nach dem Erkalten mit soviel destillirtem Wasser zu verdünnen, dass das specif. Gew. 0,960, entsprechend einem Gehalte von 10 Proc. NH^3, beträgt.

Sollte bei dem anfänglichen Erhitzen der Inhalt des Kolbens stark schäumen, so lässt sich dies durch Zugiessen von wenig Wasser durch den Sicherheitstrichter beseitigen. In den meisten Fällen ist dies jedoch unnöthig, da schon nach kurzer Zeit der Inhalt des Kolbens in ein ruhiges Kochen kommt, ohne dass man ein Uebersteigen zu befürchten hat. Zweckmässiger als Glasgefässe sind zur Entwickelung von Ammoniak gusseiserne Apparate, welche man nach ihrer Beschickung mit Salmiak, Kalk und Wasser durch directes Feuer erhitzen kann. Haben derartige gusseiserne Apparate ausser der zur Einpassung des Gasentwickelungsrohres bestimmten Oeffnung noch einen verschliessbaren Tubus *b* (Fig. 142), so kann man auch in dieselben direct ein Gemisch aus 5 Thln. Salmiak und 5 bis 6 Thln. Aetzkalk, beide in haselnussgrossen Stücken, eintragen, den Deckel dann mit Lehm oder besser mit einem Gemisch aus Lehm und Gyps fest aufkitten und verschrauben. Hat man den so vorgerich-

teten Apparat alsdann mit einer Woulff'schen Flasche etc., wie oben erörtert, in Verbindung gebracht, so giesse man durch den Tubus *b*, mittelst eines Trichters, 7 Thle. Wasser in drei bis vier Portionen auf das Gemisch von Salmiak und Kalk. Da meist hierdurch sofort eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak eintritt, so ist der Tubus sofort nach dem Eingiessen des Wassers wieder mit einem bereit liegenden Stopfen zu schliessen und erst dann wieder eine neue Portion Wasser zuzusetzen, wenn die Entwickelung nachgelassen hat. Ist schliesslich alles Wasser (7 Thle.) eingetragen, so beginne man allmälig mit der directen Erhitzung des Apparates.

Fig. 142.



Das nach Beendigung der Operation in dem eisernen Gefässe zurückbleibende Chlorcalcium ist durch Aufweichen mit Wasser, unter Anwendung fördernder mechanischer Hülfsmittel — Stossen mittelst eines eisernen Stabes — aufzuweichen und eventuell auf Chlorcalcium (s. dort) zu verarbeiten.

Der Process, welcher sich bei obiger Bereitungsmethode vollzieht, ist folgender:

$2\,NH^4Cl$	+	$Ca(OH)^2$	=	$2\,NH^3$	+	$CaCl^2$	+	$2\,H^2O$
(107)		(74)						
Chlor-ammonium		Calciumoxyd-hydroxyd		Ammoniak		Chlor-calcium		Wasser

Obschon nach dieser Gleichung 107 Thle. Chlorammonium zur vollständigen Zerlegung nur 74 Thle. Calciumhydroxyd, entsprechend 56 Thln. Aetzkalk, erforderlich sind, wendet man doch die doppelte Menge von letzterem an, da einestheils der benutzte Kalk kein reines Calciumoxyd ist, anderentheils aber ein Theil des Aetzkalks der Einwirkung auf das Chlorammonium durch Bildung von basischem Chlorcalcium — einer Verbindung von Calciumoxyd und Chlorcalcium — entzogen wird. Auch wird durch Vermehrung der Kalkmenge die Berührung zwischen den einzelnen Ingredienzen vermehrt und dadurch die Umsetzung vervollständigt. Die Ausbeute an gasförmigem Ammoniak: NH^3, beträgt der Theorie nach aus 100 Thln. Salmiak 31,7 Thle., welche in Wasser geleitet 317 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. NH^3 liefern müssten:

$$NH^4Cl : NH^3 = 100 : x; \qquad x = 31,7.$$
$$53,5 \;:\; 17$$

In praxi gestaltet sich die Ausbeute, der unvermeidlichen Verluste wegen, etwas niedriger.

Die Verdünnung der auf diese Weise gewonnenen Ammoniakflüssigkeit bis zu dem gewünschten Gehalte an Ammoniak geschieht in gleicher Weise, wie es für die Salzsäure erörtert worden ist.

Im Grossen wird der Salmiakgeist meist durch Erhitzen eines Gemisches von Kalkmilch und Ammoniumsulfat in gusseisernen Gefässen und Einleiten des entweichenden Ammoniaks in Wasser, welches sich in Gefässen von Steingut — Bombonnes — befindet, bereitet.

Eigenschaften. Die wässerige Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche den durchdringenden Geruch des

Ammoniakgases besitzt, und zwar naturgemäss in um so höherem Maasse, je mehr sie davon gelöst enthält. Sie besitzt stark alkalische Reaction, bläut daher Lackmuspapier und bräunt Curcumapapier. Der Geschmack ist ein scharf ätzender. Mit Wasser und Alkohol ist die Ammoniakflüssigkeit in jedem Verhältnisse mischbar. Erwärmt man dieselbe, so kommt sie unter Entwickelung von gasförmigem Ammoniak: NH^3, allmälig ins Sieden und zwar siedet sie um so niedriger, je mehr sie Ammoniak gelöst enthält. In dem Maasse, wie das Ammoniak aus der wässerigen Ammoniakflüssigkeit entweicht, muss sich naturgemäss der Siedepunkt derselben erhöhen, bis der letztere schliesslich, nachdem alles Ammoniak ausgetrieben, und somit nur reines Wasser zurückgeblieben ist, auf 100° anlangt. Das specifische Gewicht des Salmiakgeistes ist um so niedriger, je reicher die Flüssigkeit an Ammoniak ist. Die Salze der Schwermetalle, sowie die des Magnesiums und Aluminiums — nicht die der alkalischen Erdmetalle — werden durch Ammoniakflüssigkeit zerlegt, unter Abscheidung von Hydroxyden oder von unlöslichen basischen Verbindungen. Einige der abgeschiedenen Niederschläge lösen sich in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit wieder auf, so z. B. der in den Verbindungen des Zinks, des Silbers, des Cadmiums, des Kupfers, des Kobalts, des Nickels erzeugte Niederschlag.

Der Salmiakgeist befindet sich hauptsächlich in zwei Concentrationen im Handel: einer 10 Proc. NH^3 — *Liquor ammonii caustici offic.* — und einer 20 Proc. NH^3 — *Liquor ammonii caustici duplex* — enthaltenden wässerigen Lösung. Die richtige Stärke beider Lösungen ergiebt sich durch das specifische Gewicht, welches für erstere 0,960, für letztere 0,925 beträgt, sowie durch die maassanalytische Bestimmung (siehe unten).

Anwendung. Der Salmiakgeist findet im Laboratorium sowohl, als auch zu technischen und analytischen Zwecken ausgedehnte Verwendung.

Prüfung. Die Lösung des Ammoniaks in Wasser sei vollkommen klar, farblos und flüchtig, sie hinterlasse also beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand.

Empyreuma. Der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte oder damit schwach sauer gemachte Liquor besitze keinen brenzlichen Geruch und bewirke kein Verschwinden — nach 5 bis 10 Minuten — der durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) hervorgebrachten Rosafärbung.

Ammoniumcarbonat. Der mit dem vierfachen Volum Kalkwasser in einem verschlossenen Gefässe gemischte Liquor zeige keine oder doch nur eine äusserst geringe Trübung:

$$Ca(OH)^2 + (NH^4)^2CO^3 = CaCO^3 + 2NH^4.OH$$

Calcium-hydroxyd	Ammonium-carbonat	Calcium-carbonat	Ammonium-hydroxyd

Kalk. Ein Zusatz von Kalium- oder Ammoniumoxalat veranlasse in dem Liquor keine Trübung von ausgeschiedenem Calciumoxalat.

Behufs Prüfung auf Chlorammonium und Ammoniumsulfat werde eine Probe des Salmiakgeistes mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, und die eine Hälfte der so erhaltenen Flüssigkeit mit etwas Silbernitratlösung, die andere mit Baryumnitratlösung versetzt. Im ersteren Falle trete keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung ein, wogegen im letzteren Falle, selbst auch nach längerer Zeit, keine Trübung sich bemerkbar mache.

Anilin und anilinähnliche Verbindungen. Dampft man die zu prüfende Ammoniakflüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, im Wasserbade zur Trockne ein, so zeige sich weder bei dem Eindampfen eine Rothfärbung, noch sei der schliesslich verbleibende Rückstand gefärbt.

Metalle. Schwefelwasserstoff bewirke weder in dem zu prüfenden Salmiakgeiste selbst, noch nachdem derselbe mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, eine Färbung oder Fällung.

Maassanalytische Bestimmung des Gehaltes des Salmiakgeistes an Ammoniak. Man messe mittelst einer Pipette 5 ccm des dem specifischen Gewichte nach bekannten Salmiakgeistes ab, lasse dieselben direct in 30 bis 40 ccm Normal-Salzsäure, welche sich in einem Becherglase befinden, hineinfliessen, füge zu der Mischung etwas Lackmus- oder Rosolsäurelösung (1 : 100)[1]) und titrire den Ueberschuss an Normal-Salzsäure zurück, indem man so viel Normal-Kalilösung unter Umschwenken zufliessen lässt, bis die Färbung aus Roth in Violett (bei Anwendung von Lackmus), oder aus Gelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäure) eben übergeht. Da 1 ccm Normal-Kalilauge genau 1 ccm Normal-Salzsäure neutralisirt (vergl. S. 229), so ist die Differenz der von beiden Lösungen verbrauchten Cubikcentimeter diejenige Cubikcentimeterzahl von Normalsalzsäure, welche zur Sättigung des in 5 ccm Salmiakgeist enthaltenen Ammoniaks erforderlich war. Nach der Gleichung:

$$\underset{(36,5)}{HCl} + \underset{(17)}{NH^3} = NH^4Cl$$

entsprechen 36,5 Thle. HCl 17 Thln. Ammoniak, oder 0,0365 g HCl = 1 ccm Normal-Salzsäure (s. S. 229) entsprechen 0,017 g NH^3. Die Menge des Ammoniaks, welche in 5 ccm Salmiakgeist enthalten ist, ergiebt sich somit durch Multiplication der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure mit 0,017.

Um die angewendeten 5 ccm Salmiakgeist dem Gewichte nach (in Grammen) bei der Berechnung des Procentgehaltes in Rechnung ziehen zu können, multiplicire man dieselben mit dem specifischen Gewichte des Salmiakgeistes.

Beispiel. Angenommen, es seien 5 ccm Salmiakgeist von 0,96 specifischem Gewicht abgemessen, so würde deren Gewicht $5 \times 0,96 = 4,8$ g betragen; es seien ferner 30 ccm Normal-Salzsäure zur Aufnahme derselben verwendet und 1,8 ccm Normal-Kalilauge zur Rücktitration des Salzsäureüberschusses erforderlich gewesen. Zur Sättigung des vorhanden gewesenen Ammoniaks würden somit $30 - 1,8 = 28,2$ ccm Normal-Salzsäure nöthig gewesen sein. Da nun 1 ccm Normal-Salzsäure 0,017 g NH^3 entspricht, so enthalten die angewendeten 4,8 g Salmiakgeist $28,2 \times 0,017 = 0,4794$ g NH^3 oder 9,99 Proc.:

$$4,8 : 0,4794 = 100 : x; \quad x = 9,99.$$

Bei directer Titration des Salmiakgeistes mit Normal-Salzsäure geht durch das Umschwenken leicht etwas Ammoniak verloren.

---

[1]) Phenolphtaleïnlösung ist bei Titration von Ammoniak und Ammoniaksalzen nicht als Indicator zu verwenden, da die Endreaction keine scharfe ist.

Gehalt der wässerigen Ammoniakflüssigkeit an NH^3 bei 14° C. nach Carius.

Procent NH^3	Specifisches Gewicht	Procent NH^3	Specifisches Gewicht	Procent NH^3	Specifisches Gewicht
36	0,8844	24	0,9133	12	0,9520
35	0,8864	23	0,9162	11	0,9556
34	0,8885	22	0,9191	10	0,9593
33	0,8907	21	0,9221	9	0,9631
32	0,8929	20	0,9251	8	0,9670
31	0,8953	19	0,9283	7	0,9709
30	0,8976	18	0,9314	6	0,9749
29	0,9001	17	0,9347	5	0,9790
28	0,9026	16	0,9380	4	0,9831
27	0,9052	15	0,9414	3	0,9873
26	0,9078	14	0,9449	2	0,9915
25	0,9106	13	0,9484	1	0,9959

Normal-Ammoniaklösung.

Syn.: *Liquor Ammonii caustici volumetricus.*

Unter obigem Namen findet zuweilen eine wässerige Lösung von 17 g Ammoniak: NH^3, zu 1000 ccm an Stelle von Normal-Kalilauge oder von Normal-Natronlauge Anwendung. Man verdünne zu deren Bereitung 175 g Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3 zu 1000 ccm und stelle diese Lösung gegen eine Lösung von 6,3 g chemisch reiner, krystallisirter Oxalsäure zu 100 ccm ein (vergl. S. 503). 1 ccm Normal-Ammoniaklösung hat den gleichen Wirkungswerth wie 1 ccm Normal-Kalilauge und 1 ccm Normal-Natronlauge.

Alkoholische Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: *Liquor Ammonii caustici spirituosus, Spiritus ammonii caustici Dzondii.*

Das Ammoniakgas ist auch im Weingeist in reichlicher Menge löslich. Eine derartige Lösung ist als *Liquor ammonii caustici spirituosus* im Gebrauche. Dieselbe wird erhalten, wenn man Ammoniakgas, welches in vorstehend beschriebener Weise entwickelt worden ist, zunächst durch eine Woulff'sche Waschflasche, die an Stelle von Wasser Alkohol von 90 bis 91 Proc. enthält, leitet, und dann das Gas in ein Gefäss, welches an Stelle von Wasser die gleiche Menge gut gekühlten Alkohols von 90 bis 91 Proc. enthält, eintreten lässt.

Soll eine wasserfreie, alkoholische Lösung von Ammoniak erzeugt werden, so ist das Ammoniakgas vor dem Eintritt in den zur Absorption bestimmten, ganz absoluten Alkohol noch in der Weise zu trocknen, dass es durch eine

mit Aetzkalkstückchen gefüllte Flasche oder durch ein mit geschmolzenem Natronhydrat gefülltes U-förmiges Rohr geleitet wird.

Die nach der *Pharm. germ. Ed. I.* officinelle alkoholische Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, intensiv nach Ammoniak riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,808 bis 0,810. Sie enthält in 100 Thln. annähernd 10 Thle. Ammoniak: NH^3.

Die Prüfung der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ist in gleicher Weise auszuführen, wie die der wässerigen, nur ist sie zuvor mit der drei- bis vierfachen Menge destillirten Wassers zu verdünnen.

d) Verbindungen der Alkalimetalle mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1. Unterchlorigsaure Salze, Hypochlorite.

Das Kaliumhypochlorit: $KClO$, und das Natriumhypochlorit: $NaClO$, sind nur in wässeriger Lösung bekannt.

Diese Hypochloritlösungen werden erhalten durch Neutralisation von unterchloriger Säure mit Kali- oder Natronlauge. Beim Eindampfen findet Zersetzung zu Chlorat und Chlorid statt.

Eine Lösung gleicher Molecüle von Chlorkalium und von Kaliumhypochlorit ist als Javelle'sche Lauge, Eau de Javelle, im Gebrauch. Dieselbe wird entsprechend dem Eau de Labarraque, welches Chlornatrium und Natriumhypochlorit enthält, bereitet. Letztere Lösung, welche auch den Namen Bleichflüssigkeit, *Liquor natri chlorati* und *Liquor natri hypochlorosi* führt, ist in folgender Weise darzustellen:

20 Thle. Chlorkalk — 25 Proc. wirksames Chlor enthaltend — werden in einem Topfe mit 100 Thln. gewöhnlichen Wassers zu einer gleichmässigen Masse angerührt und derselben unter Umrühren eine Lösung von 25 Thln. roher Soda in 500 Thln. gewöhnlichen Wassers zugesetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich durch Absetzen möglichst geklärt hat, ist dieselbe zu filtriren:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] + 2Na^2CO^3 = 2NaClO + 2NaCl + 2CaCO^3$$

Chlorkalk; Natriumcarbonat; Natriumhypochlorit; Chlornatrium; Calciumcarbonat

Auch durch Einleiten von Chlor in eine kalte, verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd (1 : 10) bis zur Sättigung, lässt sich eine derartige Lösung bereiten:

$$2NaOH + 2Cl = NaClO + NaCl + H^2O.$$

Leitet man dagegen Chlor in eine kalte Lösung von Natriumcarbonat, so erhält man eine Bleichflüssigkeit, welche neben Chlornatrium freie unterchlorige Säure enthält:

$$Na^2CO^3 + 4Cl + H^2O = 2HClO + 2NaCl + CO^2$$

Natriumcarbonat; Chlor; Wasser; Unterchlorige Säure; Chlornatrium; Kohlensäureanhydrid

Letztere Bereitungsweise ist daher nicht zur Darstellung des *Liquor natri hypochlorosi* zu verwenden.

Eigenschaften. Die Lösung des Natriumhypochlorits — *Liquor natri hypochlorosi* — bildet eine farblose, schwach chlorartig riechende Flüssigkeit,

welche bleichend auf Pflanzenfarben einwirkt. Die bleichende Wirkung tritt besonders dann stark hervor, wenn man die Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure versetzt, und auf diese Weise eine Entwickelung von Chlor bewirkt:

$$NaClO + NaCl + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + H^2O + 2Cl$$

NaClO	NaCl	H^2SO^4	Na^2SO^4	H^2O	2Cl
Natrium-hypochlorit	Chlor-natrium	Schwefel-säure	Natrium-sulfat	Wasser	Chlor

Durch Eindampfen erleidet die Lösung des Natriumhypochlorits eine Zersetzung, indem Chlornatrium und Natriumchlorat gebildet wird:

$$3NaClO + 3NaCl = 5NaCl + NaClO^3.$$

Prüfung. Der Werth des *Liquor natri hypochlorosi* bemisst sich nach der Menge des darin enthaltenen „wirksamen Chlors" (vergl. Chlorkalk). Die Bestimmung des letzteren gelangt in der unter Chlorkalk erörterten Weise zur Ausführung.

Als Chlorozon wird eine Lösung von unterchloriger Säure in Chlornatriumlösung, die eine geringe Menge von Chlor und Natriumchlorat enthält, als Bleichmittel in den Handel gebracht. Zur Bereitung dieses Liquidums wird aus Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure unterchlorige Säure dargestellt und diese, gemengt mit Luft, in verdünnte Natronlauge geleitet.

2. Chlorsaure Salze, Chlorate.

$KClO^3$	$NaClO^3$	$NH^4.ClO^3$
Kaliumchlorat	Natriumchlorat	Ammoniumchlorat

Die Chlorate der Alkalimetalle entstehen bei der Neutralisation der Chlorsäure mit den entsprechenden Hydroxyden oder Carbonaten. Neben Chlorid werden sie gebildet beim Leiten von Chlor in die heisse, concentrirte Lösung der Hydroxyde oder der Carbonate.

Kaliumchlorat: $KClO^3$.

Moleculargewicht: 122,5.

(In 100 Thln., K: 31,83, Cl: 28,98, O: 39,19, oder K^2O: 38,36, Cl^2O^5: 61,64.)

Syn.: *Kali chloricum*, *Kalium chloricum*, *Kali oxymuriaticum*, *Kali muriaticum oxygenatum*, Chlorsaures Kalium.

Geschichtliches. Das Kaliumchlorat ist von Bertholet 1786 entdeckt und zuerst näher untersucht worden.

Darstellung. Die Gewinnung des Kaliumchlorats geschieht nur fabrikmässig. Früher wurde das Salz durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge, wobei neben Kaliumchlorat Chlorkalium gebildet wird, gewonnen:

$$6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO^3 + 3H^2O.$$

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Kaliumchlorat grösstentheils aus und kann durch Umkrystallisation gereinigt werden, wogegen das leichter lösliche Chlorkalium in den Mutterlaugen verbleibt. Jetzt stellt man zunächst Calciumchlorat dar, und setzt dieses mittelst Chlorkalium zu Kaliumchlorat und Chlorcalcium um. Zu diesem Behufe leitet man Chlor bis zur Sättigung in er-

hitzte Kalkmilch ein, welche sich in eisernen mit Blei ausgeschlagenen Cylindern befindet. Diese Cylinder sind mit Rührvorrichtung versehen und es stehen davon je zwei derartig mit einander in Verbindung, dass das von dem einen nicht mehr absorbirte Chlor von dem anderen absorbirt werden kann. Die so gewonnene nahezu klare Lauge von Chlorcalcium und Calcíumchlorat:

$$6\,Ca(OH)^2 + 12\,Cl = 5\,CaCl^2 + Ca(ClO^3)^2 + 6\,H^2O$$

Calcium-hydroxyd, Chlor, Chlor-calcium, Calcium-chlorat, Wasser

wird nach der vollständigen Klärung mit Chlorkalium eingedampft und alsdann der Krystallisation überlassen. Es setzt sich hierbei das Calciumchlorat mit dem Chlorkalium derartig um, dass beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung Kaliumchlorat auskrystallisirt, welches nur noch durch Umkrystallisation zu reinigen ist, und Chlorcalcium in Lösung bleibt:

$$Ca(ClO^3)^2 + 2\,KCl = 2\,KClO^3 + CaCl^2$$

Calcium-chlorat, Chlorkalium, Kalium-chlorat, Chlorcalcium

3 Mol. Aetzkalk (168 Thle.), welche mit Chlor gesättigt sind, erfordern zur Umsetzung 1 Mol. Chlorkalium (74,5 Thle.). In der Technik wendet man auf 3 Thle. Aetzkalk 1 Thl. Chlorkalium an.

Gegenwärtig wird die rohe Calciumchloratlauge vor der Umsetzung mit Chlorkalium möglichst von Chlorcalcium befreit. Zu diesem Zwecke wird sie zunächst bis zum spec. Gew. 1,498 eingedampft und dann auf 10 bis 12° C. abgekühlt. Hierbei krystallisirt soviel Chlorcalcium aus, dass auf 5 Mol. Calciumchlorat nur noch 6 Mol. Chlorcalcium in Lösung bleiben. Durch Zusatz von Aetzkalk kann letztere Lösung bei 80° C. durch Bildung von unlöslichem Calciumoxychlorid noch soweit von Chlorcalcium befreit werden, dass auf 1 Mol. Calciumchlorat nur noch 0,3 Mol. Chlorcalcium in Lösung bleiben. Letztere Flüssigkeit wird alsdann mit Chlorkalium zu Kaliumchlorat umgesetzt.

Soll in dem pharmaceutischen Laboratorium rohes Kaliumchlorat durch Umkrystallisation von beigemengtem Chlorkalium, Chlorcalcium etc. gereinigt werden, so löse man das Salz in der drei- bis vierfachen Menge kochenden Wassers und lasse die Lösung nach der Filtration erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann auf einem Trichter zu sammeln, gut abtropfen zu lassen, mit wenig kaltem Wasser abzuspülen — bis das Ablaufende von Silberlösung nicht mehr, oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird — und schliesslich zwischen Fliesspapier zu trocknen.

Eigenschaften. Das Kaliumchlorat bildet wasserfreie, luftbeständige, glänzende, farblose, monokline Tafeln oder Blättchen. Dieselben lösen sich in 16 bis 17 Thln. kalten und in 1,7 Thln. kochenden Wassers.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei:

0°	15°	25°	35°	50°	75°	104,8°	
3,30	6,0	8,5	12,0	19,0	35,5	60,24	Thle. $KClO^3$.

In Alkohol ist das Kaliumchlorat nur wenig löslich. Das specifische Gewicht des Salzes beträgt 2,35 bei 17°. Die wässerige Lösung besitzt neutrale Reaction und kühlend-salzigen Geschmack. Erhitzt man das

Kaliumchlorat, so schmilzt es bei 334°; bei 352° tritt Zersetzung in Sauerstoff, Chlorkalium und Kaliumperchlorat ein:

$$2KClO^3 = KCl + KClO^4 + 2O.$$

Steigert man die Temperatur noch weiter, so zerfällt schliesslich das zunächst gebildete Kaliumperchlorat vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff:

$$KClO^4 = KCl + 4O.$$

Mischt man das Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd, Kupferoxyd oder mit Bleisuperoxyd, so entwickelt es schon bei 260 bis 270° Sauerstoff. Durch diese leichte und vollständige Abgabe des Sauerstoffs wirkt das Kaliumchlorat als eines der energischsten Oxydationsmittel. Mit Schwefel, Schwefelantimon, Kohle, Zucker und anderen brennbaren Körpern gemischt, zersetzt sich das Kaliumchlorat schon durch Reiben und Schlagen unter heftiger Explosion. Es ist daher bei dem Mischen derartiger Substanzen die grösste Vorsicht anzuwenden, um nicht bei dem Zerreiben durch Druck eine Entzündung zu bewirken. Sind solche Körper mit einander zu mischen, so pulverisire man jeden für sich, das Kaliumchlorat nach dem Befeuchten mit wenig Alkohol, und menge dann dieselben einfach auf einem Bogen Papier, mittelst eines Kartenblattes.

Mit Salzsäure zersetzt sich das Kaliumchlorat sowohl in fester Gestalt, als auch in Lösung. Es tritt dabei eine Gelbfärbung ein, bedingt durch eine Entwickelung von Chlor und Unterchlorsäureanhydrid: ClO^2, ein Gemisch, welches man früher mit dem Namen Euchlorine bezeichnete. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Salz mit grosser Heftigkeit unter Entwickelung von gelbgrünen Dämpfen des Unterchlorsäureanhydrids: ClO^2. Wegen der explosiven Eigenschaften des Unterchlorsäureanhydrids ist diese Operation jedoch mit grosser Vorsicht vorzunehmen. Mischt man das Kaliumchlorat zuvor mit der doppelten Menge Zucker, so verpufft das Gemenge schon durch Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure, und zwar unter glänzender Feuererscheinung.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung des Kaliumchlorats beträgt nach Kremers bei 19,5°:

Proc. $KClO^3$:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Specif. Gew.:	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066.

Prüfung. Die Reinheit des Kaliumchlorats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), die klare Löslichkeit in Wasser und die neutrale Reaction der Lösung. Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) werde durch Zusatz von Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt — Chlorkalium. Ebensowenig werde die wässerige Lösung des Kaliumchlorats (1 : 20) durch Kaliumoxalatlösung — Calciumverbindungen —, durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff, sowie durch Zusatz von Schwefelammonium — Metalle, besonders Blei — irgendwie verändert.

Natriumchlorat. Eine Beimengung von Natriumchlorat macht sich durch die leichtere Löslichkeit des Salzes in Wasser und durch die intensiv gelbe Farbe, welche es der nicht leuchtenden Flamme beim Einbringen mittelst eines Platindrahtes ertheilt, bemerkbar.

Kaliumnitrat. Eine Beimengung grösserer Mengen von Salpeter macht sich schon durch die abweichende Krystallform bemerkbar; kleinere Mengen lassen sich in der Weise erkennen, dass man etwa 0,5 bis 1 g Kaliumchlorat in einem Platinschälchen glüht, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ihn auf seine Reaction mit Curcumapapier prüft. War Kaliumnitrat vorhanden, so zeigt der Rückstand alkalische Reaction, in Folge des daraus durch Glühen gebildeten Aetzkalis.

Anwendung. Das Kaliumchlorat findet ausser zu medicinischen Zwecken auch ausgedehnte Anwendung in der Feuerwerkerei, der Fabrikation von Zündrequisiten, von Anilinschwarz, sowie in der Zeugdruckerei.

Zum Nachweise, bezüglich zur quantitativen Bestimmung des Kaliumchlorats im Harn, versetze man 20 bis 50 ccm davon mit dem halben Volum officineller Salzsäure, füge etwas jodsäurefreies Jodkalium zu und erhitze das Gemisch in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche 15 bis 20 Minuten lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten ist das durch das Kaliumchlorat ausgeschiedene Jod durch Titration mit Zehntel- bezüglich Hundertstel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen (vergl. S. 214 und 253):

$$\underset{(122,5)}{KClO^3} + 6KJ + 6HCl = 7KCl + \underset{(762)}{6J} + 3H^2O$$

6 Atome ausgeschiedenen Jods = 762 Gew.-Thle. entsprechen 1 Mol. = 122,5 Gew.-Theilen Kaliumchlorat.

Kaliumchloratarme Harne sind vor der Ausführung obiger quantitativer Bestimmung zunächst durch Eindampfen zu concentriren. Consistentere Untersuchungsobjecte sind behufs Nachweis von Kaliumchlorat mit Wasser zu extrahiren oder mit Wasser der Dialyse zu unterwerfen, die Auszüge einzuengen und nach der Klärung oder Entfärbung in obiger Weise zu behandeln. Unter Umständen ist es zweckmässig, die eingedampften, kaliumchlorathaltigen Auszüge mit starker Salzsäure der Destillation zu unterwerfen und das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung einzuleiten.

Die quantitative Bestimmung des Kaliumchlorats im Harn kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man in einer Probe desselben (10 ccm) die Menge der vorhandenen Chloride durch Titration mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung nach Volhard ermittelt (s. unter Silber), und die gleiche Bestimmungsmethode dann auf eine zweite Probe anwendet, nachdem in derselben das Kaliumchlorat durch Reduction mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub, oder durch Glühen, nach vorhergegangenem Eindampfen mit etwas Natriumcarbonat, in Chlorkalium übergeführt ist. Aus der Differenz dieser beiden Chlorbestimmungen lässt sich dann unmittelbar die Menge des vorhanden gewesenen Kaliumchlorats berechnen.

Natriumchlorat: $NaClO^3$. Obschon das Natriumchlorat sich entsprechend dem Kaliumchlorat beim Einleiten von Chlor in heisse Natronlauge bildet, so lässt es sich doch nicht von dem gleichzeitig erzeugten Chlornatrium trennen, da beide Salze sich nur wenig in ihren Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden. Man erhält dasselbe am leichtesten durch Wechselwirkung von saurem Natriumtartrat und Kaliumchlorat:

$$\underset{\text{Saures Natriumtartrat}}{C^4{}^{H^5}_{Na}O^6} + \underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO^3} = \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{C^4{}^{H^5}_{K}O^6} + \underset{\text{Natriumchlorat}}{NaClO^3}$$

Zu diesem Behufe versetzt man eine concentrirte Lösung von $19\frac{1}{2}$ Thln. Weinsäure mit einer Lösung von $18\frac{1}{8}$ Thln. krystallisirten Natriumcarbonats in gleich viel heissem Wasser. Die so erzielte Lösung von saurem Natriumtartrat wird heiss mit einer heiss gesättigten Lösung von 16 Thln. Kaliumchlorat in 50 bis 60 Thln. Wasser versetzt und alsdann das Ganze 24 Stunden sich selbst überlassen. Es scheidet sich hierbei die Hauptmenge des gebildeten sauren Kaliumtartrats ab, während die Flüssigkeit das leicht lösliche Natriumchlorat enthält. Man dampft dieselbe zur Trockne ein, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und bringt dann die Flüssigkeit zur Krystallisation.

Technisch wird das Natriumchlorat durch Wechselwirkung von Calciumchlorat (der möglichst von Chlorcalcium befreiten Lauge, vergl. S. 515) mit Natriumsulfat bereitet.

Das Natriumchlorat bildet farblose Krystalle des regulären Systems — Würfel mit Tetraëder- und Dodekaëderflächen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. (100 Thle. Wasser lösen bei 20° C. 99 Thle., bei 100° 232,6 Thle. $NaClO^3$.) Das Natriumchlorat findet in der Zeugdruckerei und der Anilinschwarzfabrikation an Stelle von Kaliumchlorat Verwendung.

Ammoniumchlorat: $NH^4.ClO^3$. Wird wie das Natriumsalz bereitet. Farblose Prismen, die sich beim Aufbewahren unter Explosion zersetzen.

Lithiumchlorat: $LiClO^3 + \frac{1}{2}H^2O$; durch Neutralisation von Chlorsäure mit Lithiumcarbonat bereitet, bildet eine strahlig-krystallinische, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Masse.

Kaliumperchlorat (überchlorsaures Kalium): $KClO^4$. Dieses, an Stelle des Kaliumchlorats mannigfach angewendete Salz wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumchlorats, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig und schwer schmelzbar wird. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich dann das Kaliumperchlorat leicht von beigemengtem Chlorkalium befreien.

Das Kaliumperchlorat krystallisirt in wasserfreien, rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser nur wenig, etwa 1 : 65, löslich sind. Salzsäure ist ohne Einwirkung auf Calciumperchlorat. Bei ungefähr 400° zerfällt das Salz in Sauerstoff und Chlorkalium. Das Vermischen desselben mit brennbaren Stoffen ist weniger gefährlich als das mit Kaliumchlorat.

Natriumperchlorat: $NaClO^4$, ist ein zerfliessliches, auch in Alkohol lösliches Salz.

3. Bromsaure Salze, Bromate.

Die Bildungsweise der Bromate entspricht denen der Chlorate.

Kaliumbromat: $KBrO^3$.

Syn.: *Kalium bromicum*, *Kali bromicum*.

Darstellung. Das Kaliumbromat, welches nach der *Pharm. germ. Ed. II.* zur maassanalytischen Bestimmung des Phenols Verwendung findet, kann als Nebenproduct gewonnen werden bei der Darstellung des Bromkaliums durch Einwirkung von Brom auf heisse Kalilauge (s. S. 478). Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen.

Das Kaliumbromat resultirt ferner beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte Lösung von 1 Mol. Bromkalium und etwas weniger als 6 Mol. Kalihydrat:

$$KBr + 6KOH + 6Cl = KBrO^3 + 6KCl + 3H^2O.$$

Nach Verjagung des durch secundäre Processe gebildeten freien Broms und Chlorbroms durch Erwärmen lasse man erkalten und krystallisire das ausgeschiedene Bromat aus heissem Wasser um.

Eigenschaften. Das Kaliumbromat bildet farblose, in Wasser von 15° C. im Verhältniss von 1 : 15 lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen über 350° C. unter stürmischer Abgabe von Sauerstoff in Bromkalium verwandeln. Durch Chlor wird das Kaliumbromat nur wenig zersetzt. Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen es unter Bromentwickelung. Silbernitrat scheidet weisses, in Salpetersäure sehr schwer lösliches Silberbromat ab.

Prüfung. Die Reinheit des Kaliumbromats wird am geeignetsten auf maassanalytischem Wege constatirt. Zu diesem Zwecke wäge man etwa 0,1 g des zuvor bei 100° getrockneten Präparates genau ab, löse diese Salzmenge im Verein mit 2,0 g Jodkalium in einem Erlenmeyer'schen Kolben (s. S. 131) in 15 ccm Wasser und füge 15 ccm Salzsäure von 25 Proc. zu. Nach einiger Zeit werde das ausgeschiedene Jod mittelst Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt (vergl. S. 214).

Nach den Gleichungen:

$$\underset{(167)}{KBrO^3} + 6HCl = KBr + 3H^2O + \underset{(213)}{6Cl}$$

$$\underset{(213)}{6Cl} + 6KJ = 6KCl + \underset{(762)}{6J}$$

entsprechen 167 Thle. $KBrO^3$: 762 Thln. Jod, oder 0,002784 g $KBrO^3$: 0,0127 g Jod. Da 1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung ebenfalls 0,0127 g Jod entspricht, so ist die Zahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nur mit 0,002784 zu multipliciren, um die Menge von Kaliumbromat zu finden, welche in der angewendeten Probe enthalten war.

Die sonstige Reinheit des Kaliumbromats ist, nach Ueberführung desselben in Bromkalium (durch vorsichtiges schwaches Glühen), in der unter *Kalium bromatum* erörterten Weise zu constatiren.

Natriumbromat: $NaBrO^3$, bildet farblose, dem Kaliumbromat ähnliche Krystalle, die sich in Wasser leicht (1 : 3) lösen.

4. Jodsaure Salze, Jodate.

Kaliumjodat: KJO^3. Kann leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Jodkaliums (s. S. 488) gewonnen werden. Auch durch Einwirkung von Chlorjod auf Kaliumchlorat lässt es sich darstellen:

$$ClJ + KClO^3 = KJO^3 + 2Cl.$$

Zu diesem Zwecke leitet man zu 10 Thln. fein zerriebenen, unter Wasser befindlichen Jods so lange Chlor, bis ersteres gelöst ist, fügt dann 9,6 Thle. Kaliumchlorat zu und erwärmt bis zur Verjagung des Chlors. Farblose, glänzende Krystalle, welche sich bei 14° C. in 13 Thln. Wasser lösen.

Natriumjodat: $NaJO^3$, krystallisirt mit wechselnden Mengen von Krystallwasser. Es löst sich in etwa 14 Thln. kalten Wassers.

5. Unterschwefligsaure Salze, Thiosulfate.

Die Thiosulfate entstehen bei der Einwirkung von Schwefel auf die kochende Lösung neutraler Sulfite.

Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$. Das Salz wird entsprechend dem Natriumsalze bereitet. Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Rhombenoctaëder.

Natriumthiosulfat[1]): $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$.

Moleculargewicht: 248.

(In 100 Thln., Na: 18,55, S: 25,81, O: 19,35, H^2O: 36,29
oder Na^2O: 25,0, S^2O^2: 38,71, H^2O: 36,29.)

Syn.: *Natrum subsulfurosum*, *Natrium subsulfurosum*, *Natrum hyposulfurosum*, *Natrium thiosulfuricum*, Dithionigsaures Natrium, Natriumhyposulfit, thioschwefelsaures Natrium, unterschwefligsaures Natrium, Antichlor.

Geschichtliches. Das Natriumthiosulfat ist von Chaussier 1799 entdeckt worden.

Darstellung. Das Natriumthiosulfat wird fabrikmässig bereitet, indem man neutrales Natriumsulfit mit Schwefel kocht, die Lösung filtrirt und dann zur Krystallisation eindampft:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na^2SO^3} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{Na^2S^2O^3}$$

Ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung dieses Salzes ist der Rückstand der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren (s. dort), welcher neben Schwefelcalcium, Calciumoxysulfuret — Basisch-Schwefelcalcium — enthält. Man lässt diese Sodarückstände längere Zeit an der Luft liegen, laugt das durch Oxydation gebildete Calciumthiosulfat und Calciumpolysulfid aus und zersetzt ersteres mit einer berechneten Menge Natriumsulfat, oder man leitet in diese Lauge zuvor noch Schwefligsäureanhydrid ein, um die Menge des Calciumthiosulfats möglichst zu erhöhen, und setzt selbiges erst dann mit Natriumsulfat um zu Calciumsulfat (Gyps), das sich ausscheidet, und zu Natriumthiosulfat, welches aus der Lösung durch Krystallisation gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Das Natriumthiosulfat bildet grosse, farblose, monokline Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt 1,736 bei 10°. Bei 19,5° erfordert das Natriumthiosulfat etwas mehr als die Hälfte Wasser zur

---

[1]) Die Bezeichnung Natriumthiosulfat findet in dem Umstande eine Erklärung, dass man dieses Salz auffassen kann als Natriumsulfat, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

Na^2SO^4 $\quad$ Na^2SO^3S oder $Na^2S^2O^3$.

Lösung. Die wässerige Auflösung besitzt schwach alkalische Reaction. Bei längerer Aufbewahrung erleidet das darin gelöste Natriumthiosulfat eine Zersetzung in Schwefel und Natriumsulfit:

$$Na^2S^2O^3 = Na^2SO^3 + S.$$

Letzteres geht bei Luftzutritt allmälig in Natriumsulfat über:

$$Na^2SO^3 + O = Na^2SO^4.$$

An der Luft verliert das Natriumthiosulfat erst bei 33° einen Theil seines Krystallwassers. Bei 100° kann das verwitterte Salz, ohne Zersetzung, vollständig entwässert werden.

Erhitzt man das Natriumthiosulfat, so schmilzt es zunächst gegen 50° in seinem Krystallwasser, wird dann bei 100° wasserfrei und zersetzt sich schliesslich bei höherer Temperatur in Natriumsulfat und Fünffach-Schwefelnatrium:

$$4\,Na^2S^2O^3 = 3\,Na^2SO^4 + Na^2S^5.$$

Verdünnte Säuren zerlegen das Natriumthiosulfat unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Abscheidung von Schwefel:

$$Na^2S^2O^3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO^2 + S + H^2O.$$

Fügt man der Natriumthiosulfatlösung eine geringe Menge Kaliumarsenitlösung zu, so wird obige Zersetzung durch Mineralsäuren mehr oder minder verhindert. Die Flüssigkeit bleibt unter Umständen lange Zeit klar und riecht nicht nach Schwefligsäureanhydrid, sondern nur schwach nach Schwefelwasserstoff.

Freies Chlor wird von dem Natriumthiosulfat gebunden, und verdankt das Salz dieser Eigenschaft seine Anwendung zur Entziehung der letzten Antheile von Chlor aus Stoffen, welche damit gebleicht worden sind — Antichlor. Die Bindung des freien Chlors beruht im Wesentlichen auf nachstehenden beiden Gleichungen:

a) $Na^2S^2O^3 + 8\,Cl + 5\,H^2O = 2\,NaHSO^4 + 8\,HCl$

$Na^2S^2O^3$	+	$8\,Cl$	+	$5\,H^2O$	=	$2\,NaHSO^4$	+	$8\,HCl$
Natriumthiosulfat		Chlor		Wasser		Saures Natriumsulfat		Chlorwasserstoff

b) $2\,Na^2S^2O^3 + 2\,Cl = Na^2S^4O^6 + 2\,NaCl$

$2\,Na^2S^2O^3$	+	$2\,Cl$	=	$Na^2S^4O^6$	+	$2\,NaCl$
Natriumthiosulfat		Chlor		Natriumtetrathionat		Chlornatrium

Brom ruft dieselben Veränderungen wie das Chlor hervor.

Jod wird von dem Natriumthiosulfat reichlich gelöst, und tritt erst dann eine Gelbfärbung von freiem Jod ein, wenn die eingetragene Jodmenge 254 Thle. auf 496 Thle. Salz übersteigt:

$2(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$	+	J^2	=	$2\,NaJ$	+	$Na^2S^4O^6$	+	$10\,H^2O$
Natriumthiosulfat (496)		Jod (254)		Jodnatrium		Natriumtetrathionat		Wasser

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Natriumthiosulfats zur maassanalytischen Bestimmung des freien Jods (siehe dort).

Die Haloidverbindungen des Silbers sind in der Lösung des Natriumthiosulfats reichlich löslich, indem eine Haloidverbindung des Natriums und ein Doppelsalz von Natriumthiosulfat und Silberthiosulfat gebildet wird:

$$AgCl + Na^2S^2O^3 = \left.\begin{matrix}Na\\Ag\end{matrix}\right\}S^2O^3 + NaCl$$

Chlorsilber — Natriumthiosulfat — Silber-Natriumthiosulfat — Chlornatrium

Auf dieser Eigenschaft basirt die Anwendung des Salzes in der Photographie, zur Entfernung von Jodsilber, sowie die Verwendung desselben in der Technik zum Ausziehen von Chlorsilber aus Silbererzen.

Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats zu Metallsalzen siehe S. 198. Eisenoxydsalze rufen zunächst eine violette Färbung von gebildetem Ferrithiosulfat: $Fe^2(S^2O^3)^3$, hervor, die jedoch nach wenigen Minuten wieder vollständig verschwindet, da durch weitere Zersetzung farbloses Ferrothiosulfat: FeS^2O^3, und Ferrotetrathionat: FeS^4O^6, entstehen:

$$2Fe^2Cl^6 + 6Na^2S^2O^3 = 12NaCl + 2Fe^2(S^2O^3)^3$$
$$2Fe^2(S^2O^3)^3 = 2FeS^2O^3 + 2FeS^4O^6.$$

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergiebt sich zunächst durch das Aeussere desselben, sowie durch die vollkommene Löslichkeit in Wasser zu einer nur sehr schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche auf Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht geröthet wird.

Eine wässerige Lösung (1 : 20) werde durch neutrale Lösung von Silbernitrat in der Kälte rein weiss gefällt — Silberthiosulfat: $Ag^2S^2O^3$ —; ein Gehalt an Schwefelnatrium würde eine Schwärzung durch gebildetes Schwefelsilber bewirken. Bleioxydkaliumlösung (Bleiacetatlösung, mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des zunächst entstandenen Niederschlags versetzt) verursache keine Gelb- oder Braunfärbung: Schwefelnatrium.

Die wässerige Natriumthiosulfatlösung (1 : 20) werde weder durch Chlorbaryum-, noch durch Kaliumoxalatlösung getrübt. Mit Jodlösung bis zur bleibenden schwach gelblichen Färbung versetzt, zeige die Natriumthiosulfatlösung (1 : 20) keine saure Reaction: Natriumsulfit:

$$2Na^2SO^3 + 4J + 2H^2O = 2Na^2SO^4 + 4HJ$$

Natriumsulfit — Jod — Wasser — Natriumsulfat — Jodwasserstoff

Zur Prüfung auf Chlornatrium erwärme man 10 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 : 10) mit 2 ccm Salpetersäure bis zur vollständigen Verjagung der schwefligen Säure und prüfe alsdann die filtrirte Flüssigkeit mit Silbernitrat.

Ammoniumthiosulfat: $(NH^4)^2S^2O^3$. Farblose, zerfliessliche Tafeln, erhalten durch Fällung von Calciumthiosulfat mit Ammoniumcarbonat.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Als Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung dient zu maassanalytischen Zwecken eine wässerige Lösung von 24,8 g Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$, zu 1000 ccm.

Zur Herstellung obiger Lösung wäge man genau 24,8 g zerriebenen, zwischen Fliesspapier gepressten, chemisch reinen, lufttrockenen Natriumthiosulfats

ab, bringe diese Salzmenge in einen Literkolben, löse sie in etwa 100 ccm Wasser und fülle diese Lösung mit Wasser genau bis zur Marke auf.

Da obige Normallösung von Zeit zu Zeit auf ihren richtigen Gehalt geprüft werden muss, so ist es praktischer, dieselbe von Haus aus gegen die Lösung einzustellen, welche ihrer absoluten Haltbarkeit wegen am geeignetsten zur Controle Verwendung findet. Es ist dies eine Lösung von 4,916 g umkrystallisirten, reinen, bei 100° getrockneten Kaliumdichromats zu 1000 ccm. Soll die Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Zugrundelegung obiger Kaliumdichromatlösung hergestellt werden, so löse man etwa 25,5 reinen Natriumthiosulfats zu 1000 ccm auf und normire diese Lösung dann in folgender Weise:

In eine Kochflasche (s. S. 131) bringe man mittelst einer Pipette 10 ccm obiger Kaliumdichromatlösung, füge etwa 1 g reinen Jodkaliums und hierauf einige Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure zu, lasse die Mischung verschlossen einige Minuten stehen und titrire das ausgeschiedene Jod mit der einzustellenden Natriumthiosulfatlösung:

$$K^2Cr^2O^7 + 6KJ + 7H^2SO^4$$

Kaliumdichromat (295) 4,916 — Jodkalium — Schwefelsäure

$$= Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 7H^2O + 6J$$

Chromisulfat — Kaliumsulfat — Wasser — Jod (762) 12,7

$$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) + 2J = Na^2S^4O^6 + 2NaJ + 10H^2O.$$

Natriumthiosulfat (496) 24,8 — Jod (254) 12,7 — Natriumtetrathionat — Jodnatrium — Wasser

Nach vorstehenden Gleichungen machen 4,916 g $K^2Cr^2O^7$ = 1000 ccm obiger Kaliumdichromatlösung, 12,7 g Jod frei, die ihrerseits wieder durch 24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) = 1000 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebunden werden. Wäre die einzustellende Natriumthiosulfatlösung zehntelnormal, so würden obige 10 ccm Kaliumdichromatlösung genau 10 ccm davon zur Bindung des ausgeschiedenen Jods erfordern. Ist die Natriumthiosulfatlösung dagegen etwas stärker, wie es bei Anwendung von 25,5 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) zu 1000 ccm wohl der Fall sein wird, so wird etwas weniger als 10 ccm davon zur Bindung jener Jodmenge gebraucht werden.

Angenommen, die durch obige 10 ccm Kaliumdichromatlösung ausgeschiedene Jodmenge habe zur Bindung nur 9,8 ccm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so würde dieselbe noch derartig mit Wasser zu verdünnen sein, dass zu je 9,8 ccm derselben noch 0,2 ccm Wasser oder zu 980 ccm noch 20 ccm Wasser zugefügt werden. Hierauf würde zur Controle die Einstellung zu wiederholen sein.

Bei der Titration des unter obigen Bedingungen ausgeschiedenen Jods lasse man zunächst Natriumthiosulfatlösung bis zur blassgelben Färbung zufliessen, setze dann der Mischung etwas verdünnten Stärkekleister zu und füge schliesslich tropfenweise noch soviel von der Natriumthiosulfatlösung zu, bis die blaue Färbung der gebildeten Jodstärke eben verschwindet und an deren Stelle die grünliche Färbung des entstandenen Chromoxydsalzes auftritt. Diese Endreaction ist ohne Schwierigkeit scharf zu beobachten.

Die Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung werde in vollständig gefüllten, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt und von Zeit zu Zeit nach obigen Angaben auf die Richtigkeit des Titers geprüft.

6. Schwefligsaure Salze, Sulfite.

$KHSO^3$	$NaHSO^3$	NH^4HSO^3 [1])
Saures Kaliumsulfit	Saures Natriumsulfit	Saures Ammoniumsulfit
$K^2SO^3 + 2H^2O$	$Na^2SO^3 + 7H^2O$	$(NH^4)^2SO^3 + H^2O$
Neutrales Kaliumsulfit	Neutrales Natriumsulfit	Neutrales Ammoniumsulfit

Die sauren Sulfite der Alkalimetalle werden erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die concentrirte Lösung der kohlensauren Salze, bis dieselbe stark nach schwefliger Säure riecht:

$$M^2CO^3 + 2SO^2 + H^2O = 2MHSO^3 + CO^2.$$

Fügt man zu den Lösungen dieser so bereiteten sauren Salze noch so viel kohlensaures Salz hinzu, bis die Lösung, nach dem Austreiben der Kohlensäure, neutrale oder schwach alkalische Reaction angenommen hat, so erhält man die neutralen Verbindungen ($M = K$, Na, NH^4):

$$2MHSO^3 + M^2CO^3 = 2M^2SO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Die sauren Sulfite zersetzen sich leicht unter Abgabe von Schwefligsäureanhydrid; die neutralen Sulfite gehen an der Luft allmälig in Sulfate über:

Saures Kaliumsulfit: $KHSO^3$, und neutrales Kaliumsulfit: $K^2SO^3 + 2H^2O$, bilden zerfliessliche Krystalle.

Saures Natriumsulfit: $NaHSO^3$, scheidet sich als weisse, krystallinische Masse aus. Neutrales Natriumsulfit: $Na^2SO^3 + 7H^2O$, bildet monokline Prismen. Neutrales Ammoniumsulfit: $(NH^4)^2SO^3 + H^2O$, bildet weisse, monokline Krystalle.

Von diesen Salzen hat das neutrale Natriumsulfit als *Natrum sulfurosum*, wegen seiner antiseptischen Eigenschaften, eine Anwendung gefunden. Im rohen Zustande wird dasselbe durch vorsichtiges Calciniren eines Gemenges von Natriumcarbonat und Schwefel, unter Luftzutritt, technisch dargestellt.

7. Schwefelsaure Salze, Sulfate.

$KHSO^4$	$NaHSO^4 + H^2O$	$(NH^4)HSO^4$
Saures Kaliumsulfat	Saures Natriumsulfat	Saures Ammoniumsulfat
K^2SO^4	$Na^2SO^4 + 10H^2O$	$(NH^4)^2SO^4$
Neutrales Kaliumsulfat	Neutrales Natriumsulfat	Neutrales Ammoniumsulfat

Die neutralen schwefelsauren Salze der Alkalimetalle entstehen durch Neutralisation der kohlensauren Alkalisalze oder der Aetzalkalien mit verdünnter Schwefelsäure. Die sauren Salze werden gebildet bei

---

[1]) Nur in Lösung bekannt.

dem Eindampfen der Lösung der neutralen Salze mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, z. B.:

$$K^2CO^3 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$
$$K^2SO^4 + H^2SO^4 = 2KHSO^4.$$

Kaliumsulfat: K^2SO^4.

Moleculargewicht: 174.

(In 100 Thln. K: 44,82, S: 18,39, O: 36,79 oder K^2O: 54,02, SO^3: 45,98.)

Syn.: *Kali sulfuricum*, *Kalium sulfuricum*, *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*, *Sal polychrestum Glaseri*, *Panacea holsatica*, *Arcanum holsteiniense*, schwefelsaures Kalium.

Geschichtliches. Das Kaliumsulfat scheint schon im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus gekannt zu sein. Oswald Croll bezeichnete das Salz (1608) als *Specificum Purgans Paracelsi* und als *Tartarus vitriolatus*. Glaser, der das Kaliumsulfat durch Einwirkung von Schwefel auf Salpeter bereitete, nannte dasselbe *Sal polychrestum*.

Vorkommen. Das Kaliumsulfat findet sich in vielen natürlichen Gewässern, besonders in manchen Mineralwässern und im Meerwasser. Ferner kommt es in der Asche der Pflanzen und in kleiner Menge auch im thierischen Organismus vor. In Verbindung mit Magnesium-, bezüglich Calciumsulfat findet sich das Kaliumsulfat als Schoenit: $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$, Kainit: $K^2SO^4 + MgSO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, Polyhalit: $K^2SO^4 + MgSO^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$, in den Stassfurter Abraumsalzen, in Kalusz etc.

Darstellung. Das Kaliumsulfat wird selten durch Neutralisation von Kaliumcarbonat mit Schwefelsäure bereitet:

K^2CO^3	+	H^2SO^4	=	K^2SO^4	+	CO^2	+	H^2O
(138)		(98)		(174)		Kohlensäure-		Wasser
Kalium-carbonat		Schwefelsäure		Kaliumsulfat		anhydrid		

da es bei einer Reihe von chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen wird. So wird es erzeugt als Zwischenproduct bei der Darstellung der Pottasche aus Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Verfahren, ferner wird es als Rückstand gewonnen bei der Reinigung der Potasche durch Ausziehen mit Wasser. Auch die Mutterlaugen des Meerwassers, der Salzsoolen, der Kelp- und Vareclaugen liefern nicht unbeträchtliche Mengen an Kaliumsulfat. Der aus saurem Kaliumsulfat bestehende Rückstand, welcher bei der Darstellung der Salpetersäure aus Kaliumnitrat erhalten wird, kann durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat in neutrales Salz verwandelt werden. Das auf die eine oder die andere Weise erzielte Product lässt sich leicht durch Umkrystallisation aus heissem Wasser reinigen.

Um Kaliumsulfat direct aus dem Schoenit und dem Kainit darzustellen, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Von den bezüglichen Methoden

findet in Stassfurt nur noch ein Verfahren beschränkte Anwendung, welches auf der Zersetzung von festem Schoenit durch Chlorkaliumlösung basirt:

$$2(K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O) + 3KCl = 3K^2SO^4 + (MgCl^2 + KCl + 6H^2O)$$

Schoenit — Chlorkalium — Kaliumsulfat — Carnallit

Die Hauptmenge des gebildeten Kaliumsulfats scheidet sich aus der geklärten Lauge aus, während der leicht lösliche künstliche Carnallit in Lösung bleibt. Die Umsetzung ist jedoch keine ganz glatte, indem in der Mutterlauge immer grössere Mengen von Schoenit und Kaliumsulfat verbleiben.

Eigenschaften. Das Kaliumsulfat krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, wasserfreien, rhombischen Krystallen von bitterlich-salzigem Geschmacke. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 16° 2,645. Bei Rothgluthhitze schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Setzt man das Erhitzen längere Zeit im offenen Platintiegel fort, so verflüchtigt es sich in kleiner Menge. Das Kaliumsulfat löst sich in 9 bis 10 Thln. kalten und in 4 Thln. heissen Wassers: 100 Thle. Wasser lösen bei 0°: 8,45, bei 15°: 10,3, bei 100°: 26 Thle. K^2SO^4. In Alkohol ist es unlöslich.

Anwendung. Das Kaliumsulfat dient zu arzneilichen Zwecken, zur Alaun- und Potaschefabrikation etc.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergiebt sich zunächst durch die farblose, trockene Beschaffenheit der Krystalle und durch die vollkommen klare Löslichkeit derselben in obigen Mengenverhältnissen. Die Lösung des Salzes (1 : 10) zeige neutrale Reaction und werde weder durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium — Metalle —, noch durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung — Chlorkalium —, noch durch Kaliumcarbonatlösung, bezüglich Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (nach Zusatz von Ammoniak) — Calcium, Magnesiumverbindungen — verändert.

Eine kleine Menge des Salzes mittelst des Platindrahtes in die nicht leuchtende Flamme gebracht, zeige eine rein violette Färbung. Eine Gelbfärbung welche mehr als nur ganz vorübergehend auftritt, würde auf die Anwesenheit von Natriumverbindungen hinweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaligehaltes in den Stassfurter kaliumsulfathaltigen Düngesalzen bringe man 10 g einer fein zerriebenen Durchschnittsprobe in einen 500 ccm-Kolben, koche mit 200 ccm Wasser, fülle nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtrire die Lösung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss. Von dem Filtrate bringe man 50 ccm in einen 250 ccm-Kolben, setze 10 ccm Salzsäure zu, erhitze zum Kochen und füge tropfenweise Chlorbaryumlösung zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Einen etwaigen geringen Ueberschuss von Chlorbaryum beseitige man durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke mit Wasser auf, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat verwende man 50 ccm = 0,2 g der ursprünglichen Substanz zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid (vergl. S. 462).

Specifisches Gewicht wässeriger Kaliumsulfatlösung bei 15° nach Gerlach:

Proc. K^2SO^4:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Specif. Gew.:	1,0082	1,0163	1,0245	1,0328	1,0410	1,0495	1,0579	1,0664	1,075

Saures Kaliumsulfat: $KHSO^4$.

Moleculargewicht: 136.

(In 100 Thln., K: 28,68, H: 0,74, S: 47,05, O: 23,53
oder K^2O: 34,56, SO^3: 58,82, H^2O: 6,62.)

Syn.: *Kali bisulfuricum, Kalium bisulfuricum, Kali sulfuricum acidum, Tartarus vitriolatus acidus,* Monokaliumsulfat, Kaliumbisulfat, saures schwefelsaures Kalium.

Darstellung. Das saure Kaliumsulfat wird, wie bereits oben erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter gewonnen (s. dort). Es wird ferner erhalten durch Erhitzen von 13 Thln. des neutralen Salzes mit 8,5 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Masse verflüssigt sich hierbei vollständig und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse:

$$\underset{(174)}{K^2SO^4} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = \underset{(272)}{2KHSO^4}$$

Eigenschaften. Aus der concentrirten, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung krystallisirt das saure Kaliumsulfat in tafelförmigen, rhombischen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich sind. Aus verdünnter Lösung scheidet sich nur neutrales Salz ab. Ebenso wird das Salz durch Alkohol in neutrales Kaliumsulfat und freie Schwefelsäure gespalten. Das saure Kaliumsulfat schmilzt bei ungefähr 200°, darüber hinaus erhitzt, giebt es Wasser ab, und liefert Kaliumpyrosulfat: $K^2S^2O^7$, welches gegen 600° sich in Schwefelsäureanhydrid und neutrales Kaliumsulfat spaltet:

$$2KHSO^4 = H^2O + K^2S^2O^7$$
$$K^2S^2O^7 = SO^3 + K^2SO^4.$$

Auf diese Zersetzung ist die Anwendung des sauren Kaliumsulfats zum Aufschliessen von Mineralien zurückzuführen.

Natriumsulfat: $Na^2SO^4 + 10H^2O$.

Moleculargewicht: 322.

(In 100 Thln., Na: 14,28, S: 9,94, O: 19,87, H^2O: 55,91
oder Na^2O: 19,25, SO^3: 24,84, H^2O: 55,91.)

Syn.: *Natrum sulfuricum, Natrium sulfuricum, Natrum sulfuricum depuratum, Sal mirabile Glauberi,* Glaubersalz, schwefelsaures Natrium.

Geschichtliches. Das Natriumsulfat ist zuerst im Jahre 1658 von Glauber, der es bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhielt, als *Sal mirabile* beschrieben worden.

Vorkommen. Das Natriumsulfat findet sich in kleinerer Menge in vielen Mineralwässern, in den Salzsoolen, ebenso im Meerwasser. Als Mineral führt das Natriumsulfat wasserfrei den Namen: Thénardit, wasserhaltig: Mirabilit. In Verbindung mit Calciumsulfat kommt

dasselbe als Glauberit: $Na^2SO^4 + CaSO^4$, in Verbindung mit Magnesiumsulfat als Astrakanit: $Na^2SO^4 + MgSO^4 + 4H^2O$, in der Natur vor.

Darstellung. Das Natriumsulfat wird im wasserfreien Zustande in sehr grossen Quantitäten als Ausgangsmaterial für die Sodabereitung (s. dort), durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium dargestellt — Calcinirtes Glaubersalz, Sulfat. Durch Lösen dieses wasserfreien Salzes in Wasser von 33⁰ und Erkaltenlassen der Lösung nach dem Filtriren, wird es in das krystallisirte, wasserhaltige Salz übergeführt. Im krystallisirten Zustande wird das Natriumsulfat ferner in grossen Mengen in Stassfurt durch Wechselwirkung concentrirter Lösungen von Magnesiumsulfat (aus Kieserit bereitet) und Chlornatrium, bei Winterkälte oder bei künstlicher Kälte, erhalten:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat}}{(MgSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{(Na^2SO^4 + 10H^2O)} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl^2}$$

Auch aus den Mutterlaugen des Meerwassers, der Salzsoolen, sowie bei einer Reihe von technisch chemischen Operationen wird krystallisirtes Glaubersalz als Nebenproduct gewonnen.

Natrium sulfuricum depuratum. Die Reinigung des im Handel vorkommenden krystallisirten Glaubersalzes beschränkt sich auf eine Umkrystallisation aus warmem Wasser. Man löse zu diesem Behufe das zu reinigende Salz in einer gleichen Menge heissen Wassers auf und lasse die filtrirte Lösung erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur, zwischen Fliesspapier zu trocknen. Rührt man die in der Wärme gesättigte Lösung des Natriumsulfats während des Erkaltens zeitweilig um, so scheidet sich das Salz, in Folge der gestörten Krystallisation, als ein feines Krystallmehl aus: Bittersalzform.

Eigenschaften. Das Natriumsulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, farblosen, monoklinen Säulen, welche 10 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Geschmack des Salzes ist ein kühlender, bitterlich salziger. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 17⁰ 1,48. In trockener Luft verwittert das Salz mit grosser Leichtigkeit, indem es sich zunächst mit einer Schicht von wasserfreiem Salze überzieht, und allmälig dann zu einem weissen Pulver — *Natrium sulfuricum siccum* — zerfällt. Erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 33⁰ in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser ist das Natriumsulfat leicht löslich, und zwar nimmt die Löslichkeit bis zu 33⁰, wo sie das Maximum erreicht, zu, um sich darüber hinaus wieder zu vermindern. So lösen 100 Thle. Wasser bei 0⁰ nur 12 Thle., bei 15⁰ 33,3 Thle., bei 18⁰ 48 Thle., bei 33⁰ 322,6 Thle., bei 50⁰ 263 Thle., bei 100⁰ 238 Thle. krystallisirtes Salz. Erwärmt man eine bei 33⁰ gesättigte Lösung über diese Temperatur hinaus, so findet Abscheidung eines wasserärmeren Salzes: $Na^2SO^4 + H^2O$, statt. Lässt man eine derartige bei 33⁰ gesättigte Lösung geschützt vor Staub und Erschütterungen erkalten, so scheiden sich meistens keine Krystalle ab, sondern es entsteht eine für die betreffende Temperatur übersättigte Lösung (s. S. 38), welche erst durch Hineinfallen von Staub oder durch Zusatz einer Spur

des festen Salzes, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, zu einem Krystallbrei erstarrt.

Diese übersättigte Lösung des Natriumsulfats enthält letzteres Salz mit einem anderen Wassergehalte gelöst: $Na^2SO^4 + 7H^2O$, wenigstens scheidet sich dasselbe daraus bei der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure oder auf Zusatz von Alkohol in harten, rhombischen Krystallen ab.

Anwendung. Das Natriumsulfat dient als Abführmittel. Im wasserfreien Zustande findet es in der Glasfabrikation, sowie zur Gewinnung von Soda ausgedehnte Verwendung.

Prüfung. Das im Handel befindliche Natriumsulfat bilde entweder farblose, lockere, nicht durch anhaftende Feuchtigkeit zusammenklebende Krystalle, oder ein mehr oder minder feines, lockeres Krystallmehl — durch gestörte Krystallisation bereitet. Es sei dasselbe in Wasser vollkommen klar zu einer farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit löslich.

Die Lösung des Salzes (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoff und auch durch Schwefelammonium nicht verändert — Metalle —, ebensowenig bewirke ein Zusatz von Natriumcarbonatlösung, bezüglich von Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (nach Zusatz von Ammoniak) eine Trübung — Calcium- und Magnesiumverbindungen. Durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung werde die wässerige Lösung (1 : 20) nur sehr wenig getrübt — Chlornatrium.

Eine Probe der wässerigen Lösung zeige auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, weder einen Geruch nach Schwefligsäureanhydrid — Natriumsulfit —, noch eine gleichzeitige Abscheidung von Schwefel — Natriumthiosulfat:

$$Na^2SO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + H^2O$$
$$Na^2S^2O^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + S + H^2O.$$

Specifisches Gewicht einer wässerigen Lösung von Natriumsulfat bei 15°, nach Gerlach.

Procent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht	Procent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht	Procent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht
1	1,004	11	1,044	21	1,086
2	1,008	12	1,047	22	1,090
3	1,013	13	1,052	23	1,094
4	1,016	14	1,056	24	1,098
5	1,020	15	1,060	25	1,103
6	1,024	16	1,064	26	1,107
7	1,028	17	1,069	27	1,111
8	1,032	18	1,073	28	1,116
9	1,036	19	1,077	29	1,120
10	1,040	20	1,082	30	1,125

Natrium sulfuricum siccum. Reines, krystallisirtes Natriumsulfat werde zu einem groben Pulver zerrieben, an einem trockenen Orte bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur gut bedeckt so lange in dünner Schicht aufbewahrt, bis es zu einem feinen, weissen Pulver vollständig zerfallen ist, und letzteres dann durch ein Sieb geschlagen. Wird hierbei gross-krystallisirtes Natriumsulfat angewendet, so resultirt ein lockeres, weisses Pulver, verwendet man dagegen klein-krystallisirtes Salz (sogenannte Bittersalzform), so erhält man ein sandig-krystallinisches, mattweisses Pulver, welches feste, schwer zerreibliche Partikelchen von wasserfreiem Natriumsulfat einschliesst. An sehr feuchter Luft nimmt das entwässerte Natriumsulfat allmälig den vollen Krystallwassergehalt (10 Mol.) wieder auf.

Prüfung. Das *Natrium sulfuricum siccum* sei ein weisses, schneeartiges, lockeres Pulver, welches sich in Wasser klar auflöst. Beim Glühen verliere es nicht mehr als 5 bis 6 Proc. an Gewicht. Ueber die sonstige Prüfung siehe S. 529.

Karlsbader Salz, *Sal thermarum carolinense.* Das natürliche Salz wird in Karlsbad durch Verdampfen des Sprudelwassers gewonnen. Es scheiden sich dabei zunächst Calciumcarbonat und Calciumsulfat, welche in dem Wasser gelöst sind, ab, während aus der concentrirten Mutterlauge Natriumsulfat mit Natriumcarbonat und wenig Chlornatrium sich ausscheidet. Die auf diese Weise gewonnene Salzmasse wird hierauf mit dem Kohlensäuregas der Sprudelquellen behufs Umwandlung des Natriumcarbonats in Natriumbicarbonat behandelt. Das natürliche Karlsbader Salz enthält in Procenten:

$NaHCO^3$	35,95
$LiHCO^3$	0,39
Na^2SO^4	42,03
K^2SO^4	3,25
$NaCl$	18,16
NaF	0,09
$Na^2B^4O^7$	0,07
SiO^2	0,03
Fe^2O^3	0,01

Künstlich ist das Karlsbader Salz durch Mischen von 44 Thln. entwässerten Natriumsulfats, 2 Thln. Kaliumsulfat, 18 Thln. Chlornatrium und 36 Thln. Natriumbicarbonat zu bereiten. 6 g dieses Salzes in 1 Liter Wasser gelöst, geben eine dem Karlsbader Mineralwasser ähnliche Flüssigkeit.

Ammoniumsulfat: $(NH^4)^2SO^4$.

Moleculargewicht: 132.

(In 100 Thln., N: 21,21, H: 6,06, S: 24,24, O: 48,49 oder NH^3: 25,76, H^2O: 13,63, SO^3: 60,61.)

Syn.: *Ammonium sulfuricum*, *Ammoniacum sulfuricum*, schwefelsaures Ammonium.

Darstellung. Das Ammoniumsulfat, welches meistens als Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Ammoniumverbindungen dient und auch in der Landwirthschaft als Düngesalz eine ausgedehnte Verwendung findet, wird bereitet durch Sättigung von Ammoniak, welches aus den Waschwässern der Gasfabriken durch Destillation mit Aetzkalk frei gemacht wird, mit verdünnter Schwefelsäure. Im Kleinen ist das Salz leicht durch Sättigung von Salmiakgeist oder von Ammoniumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zu erhalten.

Eigenschaften. Das Ammoniumsulfat bildet farblose, luftbeständige, rhombische Krystalle, welche isomorph mit denen des Kaliumsulfats sind. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 4^0 1,771. In kaltem Wasser ist das Salz im Verhältnisse von 1 : 1,34, in kochendem nahezu von 1 : 1 löslich. — 100 Thle. Wasser von 10^0 lösen 73,65, von 20^0 76,3, von 100^0 97,5 Thle. $(NH^4)^2SO^4$. In Alkohol ist das Ammoniumsulfat nicht löslich.

Erhitzt, schmilzt das Salz gegen 140^0 unter starkem Schäumen und Spritzen. Gegen 280^0 zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak, Wasser und Stickstoff. Gleichzeitig findet eine Sublimation von Ammoniumsulfit mit wenig unzersetztem Ammoniumsulfat statt.

Prüfung. Das Ammoniumsulfat sei vollständig flüchtig und verhalte sich gegen Reagentien entsprechend dem Natriumsulfat.

Saures Ammoniumsulfat: $(NH^4)HSO^4$. Rhombische Krystalle, die aus einer Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure krystallisiren.

Lithiumsulfat: $Li^2SO^4 + H^2O$, bildet glänzende, monokline Tafeln, die leicht in Wasser (1 : 3) und auch in Alkohol löslich sind.

Rubidiumsulfat: Rb^2SO^4, scheidet sich in glasglänzenden, dem Kaliumsulfat isomorphen Krystallen aus.

Cäsiumsulfat: Cs^2SO^4, bildet sehr leicht lösliche, prismatische Krystalle.

8. Salpetersaure Salze, Nitrate.

KNO^3	$NaNO^3$	$NH^4.NO^3$	$LiNO^3$
Kaliumnitrat	Natriumnitrat	Ammoniumnitrat	Lithiumnitrat

Die Nitrate der Alkalimetalle entstehen bei der Neutralisation der Salpetersäure mit den entsprechenden Hydroxyden oder Carbonaten.

Kaliumnitrat: KNO^3.

Moleculargewicht: 101.

(In 100 Thln., K: 38,61, N: 13,86, O: 47,53 oder K^2O: 46,54, N^2O^5: 53,46.)

Syn.: *Kali nitricum*, *Kalium nitricum*, *Nitrum*, *Nitrum depuratum*, Salpeter, Kalisalpeter, prismatischer Salpeter, salpetersaures Kalium.

Geschichtliches. Der Salpeter ist mit Sicherheit erst seit dem 8. Jahrhundert durch Geber bekannt geworden. Das in den alten naturwissenschaftlichen Schriften mit dem Namen *Nitrum* bezeichnete Salz war Natriumcarbonat.

Vorkommen. Das Kaliumnitrat findet sich in kleiner Menge in der Natur sehr verbreitet, und zwar meist gemeinsam mit anderen Nitraten, namentlich mit Calciumnitrat. So ist z. B. der Salpeter ein wesentlicher Bestandtheil der Ackererde, in welche er als Product der Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Körper gelangt. An manchen Orten — besonders in Indien, Aegypten, Ungarn — ist der Boden so reich an salpetersauren Salzen, dass der Salpeter an der Oberfläche auswittert — natürlicher Salpeter. Kaliumnitrat findet sich ferner in kleiner Menge in vielen natürlichen Gewässern, sowie in vielen Pflanzen, z. B. in Borago, Datura, Nicotiana, Rheum etc.

Darstellung. Eine beträchtliche Menge von Salpeter wird in Bengalen, Aegypten, Persien, Ungarn, Spanien durch einfaches Auslaugen von salpeterreicher Erde, bisweilen unter Zusatz von etwas Pottasche, um das beigemengte Calciumnitrat zu zerlegen, gewonnen — indischer Salpeter.

Eine weitere Art der Darstellung des Salpeters ist die in den sogenannten Salpeterplantagen — Plantagensalpeter. In denselben sucht man die Bedingungen, auf denen die Bildung des natürlichen Salpeters beruht, künstlich nachzuahmen. Zu diesem Behufe schichtet man thierische, stickstoffhaltige Abfälle mit Holzasche, Kalk oder kalkhaltiger Erde zu lockeren Haufen auf, und setzt dieselben, vor Regen geschützt, der Einwirkung der Luft aus. Von Zeit zu Zeit begiesst man diese Haufen mit Harn, Jauche etc. und arbeitet sie um, damit eine möglichste Berührung mit der Atmosphäre stattfindet. Gehen nämlich stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit und bei Anwesenheit starker Basen oder deren kohlensaurer Salze in Fäulniss über, so entstehen salpetersaure Salze der betreffenden Basen, indem das zunächst gebildete Ammoniak, unter den obwaltenden Bedingungen, vielleicht unter Mitwirkung von Mikroorganismen, zu Salpetersäure oxydirt wird. Nach Verlauf von zwei bis drei Jahren ist der Salpeterbildungsprocess beendet, und können alsdann die Haufen, in denen er sich vollzogen hat, mit Wasser ausgelaugt werden. Die Lauge, welche auf diese Weise gewonnen wird, enthält die Nitrate des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Um letztere Verbindungen zu zerlegen, versetzt man die Lauge mit Kaliumcarbonat (Holzasche) bis zur schwach alkalischen Reaction:

$Ca(NO^3)^2$	+	K^2CO^3	=	$2KNO^3$	+	$CaCO^3$
Calcium-nitrat		Kalium-carbonat		Kalium-nitrat		Calcium-carbonat
$Mg(NO^3)^2$	+	K^2CO^3	=	$2KNO^3$	+	$MgCO^3$
Magnesium-nitrat		Kalium-carbonat		Kalium-nitrat		Magnesium-carbonat

Nachdem die klare Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage getrennt worden ist, wird dieselbe eingedampft, und die sich alsdann ausscheidenden Salpeterkrystalle werden gesammelt. Das auf diese Weise gewonnene Salz wird schliesslich in den Salpeterraffinerien, durch Umkrystallisation, von den beigemengten fremden Salzen — Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumsulfat, Natriumsulfat etc. — gereinigt.

Das Verfahren der Salpetergewinnung in den Salpeterplantagen ist in der neueren Zeit mehr und mehr verdrängt worden durch die Darstellung des sogenannten Conversionssalpeters, welche auf der Umwandlung des Natriumnitrats — Chilisalpeters — in Kaliumnitrat, mittelst Chlorkalium, beruht. Die Umsetzung bei diesem Verfahren erfolgt nach der Gleichung:

$NaNO^3$	+	KCl	=	KNO^3	+	$NaCl$
Natriumnitrat		Chlorkalium		Kaliumnitrat		Chlornatrium

Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der vier Salze im kalten und im warmen Wasser:

100 Thle. Wasser von 15° lösen	26	Thle.	KNO^3
„	86,3	„	$NaNO^3$
„	33,4	„	KCl
„	36	„	$NaCl$
100 Thle. Wasser von 100° lösen	247	Thle.	KNO^3
„	168,2	„	$NaNO^3$
„	56,5	„	KCl
„	39,2	„	$NaCl$.

Während also Natriumnitrat und Chlornatrium in der Kälte leichter löslich sind als die entsprechenden Kaliumverbindungen, tritt bei 100° der umgekehrte Fall ein. In Folge dessen findet beim Zusammenbringen heiss gesättigter Lösungen von Chlorkalium und von Natriumnitrat in der Wärme eine Umsetzung statt in schwer lösliches Chlornatrium, welches sich ausscheidet, und in das am leichtesten lösliche Kaliumnitrat, welches gelöst bleibt.

Um eine derartige Umsetzung zu bewirken, werden nahezu heiss gesättigte Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumnitrat und von Chlorkalium mit einander gemischt (100 Thle. $NaNO^3$ auf 87,6 Thle. KCl), und die Flüssigkeit alsdann so lange erhitzt, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,5 zeigt. Das sich hierbei ausscheidende Chlornatrium wird herausgekrückt. Nachdem die Lauge ein specifisches Gewicht von 1,5 erreicht hat, lässt man sie eine kurze Zeit absetzen und dann die klare Flüssigkeit in Krystallisirgefässe fliessen. Durch zeitweises Umrühren der erkaltenden Salpeterlösung erzielt man, dass das gebildete Kaliumnitrat sich als ein feines Krystallmehl abscheidet, welches man sammelt und nach dem Abtropfen mit kleinen Portionen kalten Wassers wäscht, um es von Chlorverbindungen möglichst zu befreien.

Will man die Reinigung des im Handel befindlichen Salpeters im pharmaceutischen Laboratorium vornehmen, so löse man das Salz in einer gleichen Menge heissen Wassers auf und lasse die filtrirte Lösung, unter öfterem Umrühren, erkalten. Das ausgeschiedene Krystallmehl ist alsdann auf einem

Trichter zu sammeln, und nach dem vollständigen Abtropfen noch mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt wird.

Eigenschaften. Das Kaliumnitrat krystallisirt in wasserfreien, grossen, farblosen, säulenförmigen, rhombischen Prismen, welche gewöhnlich der Länge nach gestreift sind. Die grösseren Krystalle sind häufig hohl und schliessen Mutterlauge ein. Das specifische Gewicht des Kaliumnitrats beträgt bei 15° 2,1. Die wässerige Lösung besitzt neutrale Reaction und einen eigenthümlich kühlenden, salzigen Geschmack. Der Salpeter besitzt stark antiseptische Eigenschaften und wird in Folge dessen zur Conservirung von Fleisch verwendet. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Salpeter unter starker Wärmebindung in 4 Thln., bei Siedehitze in 0,3 bis 0,4 Thln. Wasser auf. 100 Thle. Wasser lösen nach Gay-Lussac bei:

0°	11,5°	15°	18°	25°	45°	65,5°	97,6°	100°	114,5°
13,3	22,2	26	29,2	38,4	74,6	125,4	236,4	247	327,4 Thle. KNO^3.

In Alkohol ist er unlöslich. Erhitzt, schmilzt der Salpeter bei 340°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich zunächst in Kaliumnitrit: KNO^2, und Sauerstoff, um schliesslich bei fortgesetztem Erhitzen auf sehr hohe Temperatur Kaliumoxyd als Rückstand zu liefern. Auf dieser leichten Abgabe des Sauerstoffs bei höherer Temperatur beruhen die stark oxydirenden Eigenschaften des Salpeters. Fast alle Elemente werden oxydirt, wenn sie in geschmolzenen Salpeter eingetragen oder damit zusammengeschmolzen werden, häufig sogar unter lebhafter Verpuffung und Feuererscheinung. Gold und Silber werden von schmelzendem Salpeter nicht angegriffen. Auf glühende Kohlen gestreut, verpufft der Salpeter mit violettem Lichte und hinterlässt einen stark alkalisch reagirenden Rückstand von Kaliumcarbonat. Auch die Anwendung des Salpeters in der Feuerwerkerei, sowie seine ausgedehnte Verwendung zur Fabrikation von Schiesspulver, ist auf die stark oxydirende Wirkung bei höherer Temperatur zurückzuführen.

Das Schiesspulver ist ein inniges Gemenge aus 75 Thln. Salpeter, 11,5 Thln. Stangenschwefel und 13,5 Thln. Kohle. Die dazu verwendete Kohle wird aus möglichst harzfreien Hölzern bereitet, so besonders aus den dünneren Aesten des Faulbaumes (*Rhamnus frangula*), ferner aus der Erle (*Alnus glutinosa*), der Pappel (*Populus nigra* und *tremula*), der Linde (*Tilia grandiflora* und *parviflora*) etc. Die Mengenverhältnisse in dem Schiesspulver erleiden je nach dem Zwecke desselben mannigfache Abänderungen.

Die Wirkung des Schiesspulvers beruht auf der Bildung grosser Mengen gasförmiger Körper, welche bei der Entzündung entstehen, und in Folge dessen eine kräftige mechanische Leistung ermöglichen. Es entstehen hierbei an Gasen: Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, Kohlenoxyd,

Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, an festen Körpern (Rückstand und Rauch): Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Schwefelkalium, Kaliumthiosulfat etc.

Prüfung. Das Kaliumnitrat bilde vollkommen farblose, trockene, luftbeständige Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser klar und mit neutraler Reaction auflöst. Die wässerige Lösung des Salpeters (1 : 10) werde durch Zusatz von salpetersäurehaltiger Silbernitratlösung — Chlorkalium — und von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung — Kaliumsulfat — selbst bei längerem Stehen nur sehr wenig getrübt.

Ebenso wenig veranlasse Natriumcarbonatlösung, bezüglich Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (letztere beiden Reagentien nach Zusatz von Ammoniak) — Calcium- und Magnesiumverbindungen —, sowie Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium — Metalle — in der wässerigen Salpeterlösung (1 : 10) eine Veränderung.

Etwa vorhandene Natriumsalze (Chlornatrium, Natriumnitrat) zeigen sich an durch die anhaltende Gelbfärbung, welche sie der nicht leuchtenden Flamme ertheilen, wenn man ein Körnchen des zu prüfenden Salpeters am Platindrahte in dieselbe bringt.

Das Kaliumnitrat enthält meist sehr geringe Mengen von Kaliumchlorat, welche sich durch ein Stärkerwerden der Chlorreaction nach dem Glühen zu erkennen geben.

Als *Nitrum tabulatum* oder als *Sal prunellae* war früher der Salpeter in Gestalt von kleinen, weissen, krystallinischen Plätzchen, welche man durch Auftropfenlassen des geschmolzenen Salpeters aus einer seitlich durchbohrten Thonpfeife auf eine kalte Metallplatte erhielt, im Gebrauche.

Specifisches Gewicht einer Lösung von Kaliumnitrat bei verschiedenem Gehalte. Temperatur 15° C., nach Gerlach.

Procente KNO^3	Specifisches Gewicht	Procente KNO^3	Specifisches Gewicht	Procente KNO^3	Specifisches Gewicht
1	1,00641	8	1,05197	15	1,09977
2	1,01283	9	1,05861	16	1,10701
3	1,01924	10	1,06524	17	1,11426
4	1,02566	11	1,07215	18	1,12150
5	1,03207	12	1,07905	19	1,12875
6	1,03870	13	1,08596	20	1,13599
7	1,04534	14	1,09286	21	1,14361

Natriumnitrat: $NaNO^3$.

Moleculargewicht: 85.

(In 100 Thln., Na: 27,06, N: 16,47, O: 56,47 oder Na^2O: 36,47, N^2O^5: 63,53.)

Syn.: *Natrum nitricum*, *Natrium nitricum*, *Nitrum cubicum*, Natronsalpeter, Würfelsalpeter, Chilisalpeter, salpetersaures Natron.

Geschichtliches. Das Natriumnitrat ist von Johann Bohn 1683 entdeckt und später von Duhamel (1736) und Marggraf (1761) näher untersucht worden. Seit dem Jahre 1820 gelangt das Salz aus Südamerika in den europäischen Handel.

Vorkommen. Das Natriumnitrat findet sich in ausgedehnten Lagern in Peru, und zwar besonders in den Districten Atacama und Tarapaca. Gemischt mit Sand und Thon findet sich hier das Salz fast unmittelbar unter der Erdoberfläche, in einer Mächtigkeit von 0,3 bis 1,5 m und einer Längenausdehnung von circa 30 Meilen. Die Entstehung dieser mächtigen Salpeterlager ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt worden. Der Stickstoff zur Salpeterbildung scheint indessen von Seepflanzen, welche vielleicht durch Stürme in gewaltigen Mengen in jene Bucht Südamerikas geworfen wurden, geliefert zu sein. Hierfür spricht auch der Jodgehalt des Chilisalpeters. Aus diesen stickstoffhaltigen Materialien ist wahrscheinlich in Folge eines Processes, welcher dem entspricht, der sich in den sogenannten Salpeterplantagen vollzieht, zunächst Calciumnitrat gebildet worden, welches sich allmälig dann mit Chlornatrium zu Natriumnitrat und Chlorcalcium umsetzte.

Gewinnung. Die Gewinnung des Chilisalpeters aus diesem natürlichen Materiale (*Caliche* genannt) geschieht durch einfaches Auslaugen der zerkleinerten Massen und Eindampfen der geklärten Lösungen zur Krystallisation. Der so erzeugte Salpeter — *Natrium nitricum crudum* — enthält neben hygroskopischem Wasser noch 5 bis 6 Proc. fremde salzartige Beimengungen. Die weitere Reinigung des Rohsalpeters ist in der Weise zu bewirken, dass man denselben in etwas mehr als der gleichen Menge Wassers löst, die Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch macht — zur Abscheidung von Magnesiumverbindungen —, die filtrirte Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut eindampft und die Flüssigkeit alsdann von Zeit zu Zeit umrührt, um nur kleine, wenig Mutterlauge einschliessende Krystalle zu erzielen. Das gebildete Krystallmehl ist schliesslich auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers so lange nachzuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Zusatz von salpetersäurehaltiger Silbernitratlösung gar nicht mehr oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird. Durch nochmaliges Umkrystallisiren des auf diese Weise gereinigten Krystallmehles aus heissem Wasser lassen sich leicht grössere Krystalle erhalten.

Eigenschaften. Das Natriumnitrat krystallisirt in farblosen, wasserfreien, würfelähnlichen Rhomboëdern, welche in trockener Luft beständig sind, in gewöhnlicher Atmosphäre aber leicht feucht werden.

Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 15° 2,236. Das Salz schmilzt bei 313°. In kaltem Wasser löst sich das Natriumnitrat leichter auf als das Kaliumnitrat. Bei gewöhnlicher Temperatur ist zur Lösung etwas mehr als das gleiche Gewicht, bei 100° ungefähr die halbe Menge Wassers erforderlich.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser

bei:	— 6°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	120°
	68,8	79,75	84,3	89,55	95,37	102,31	111,13	119,94	129,63	140,72	153,63	168,2	215,3 Thle. $NaNO^3$.

Auch in Alkohol ist das Natriumnitrat zum Unterschiede von dem Kaliumnitrat löslich. Nach Wittstein lösen bei 19 bis 20° 108 Thle. Alkohol von 93 Volumproc. 1 Thl. $NaNO^3$.

In seinem Verhalten gleicht der Natronsalpeter sehr dem Kalisalpeter. Er unterscheidet sich leicht von letzterem durch die Krystallform und die gelbe Flamme, mit der er verpufft, wenn man ihn auf glühende Kohlen wirft. Der Geschmack des Natronsalpeters ist milder und weniger kühlend als der des Kalisalpeters.

Anwendung. Das Natriumnitrat dient zu arzneilichen Zwecken, als Düngesalz, zur Darstellung von Kaliumnitrat, von Salpetersäure etc.

Prüfung. Das Natriumnitrat bilde farblose, trockene Krystalle, welche sich in Wasser klar und mit neutraler Reaction lösen.

Die wässerige Lösung (1 : 10) werde durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung — Chlornatrium — und durch Salzsäure enthaltende Chlorbaryumlösung — Natriumsulfat — selbst bei längerem Stehen gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium — Metalle — dürfen ebenso wenig wie Natriumcarbonatlösung, bezüglich auch Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (nach Zusatz von Ammoniak) — Calcium- und Magnesiumverbindungen — eine Trübung in der wässerigen Salpeterlösung veranlassen.

Bromnatrium, Jodnatrium. Die concentrirte (1 : 2) mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzte Lösung färbe den damit geschüttelten Schwefelkohlenstoff weder braunroth noch rothviolett. Ebenso wenig mache sich auf Zusatz von etwas Stärkekleister eine Blaufärbung bemerkbar.

Natriumjodat. a) Zu der concentrirten, aus mehreren Grammen Natronsalpeter bereiteten Lösung (1 : 2) füge man zunächst verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, dann etwas Zinkfeile und etwas verdünnten Stärkekleister. Es mache sich alsdann keine Blaufärbung bemerkbar, ebenso wenig zeige der Schwefelkohlenstoff, welcher mit jener Mischung aus Salpeterlösung, Zink und Schwefelsäure, ohne Stärkezusatz, geschüttelt wird, eine rothviolette Färbung.

b) Die mit Schwefelsäure angesäuerte Natriumnitratlösung obiger Concentration werde mit wenig Schwefelwasserstoffwasser und Chloroform, wie S. 293 angegeben, geprüft.

Durch den Wasserstoff, welcher durch das Zink und die verdünnte Schwefelsäure entwickelt wird, bezüglich durch den Schwefelwasserstoff, wird ein Theil des etwa vorhandenen Natriumjodats zu Jodnatrium reducirt:

$$NaJO^3 + 6H = NaJ + 3H^2O,$$

welches dann bei Gegenwart von unzersetztem Jodat, durch die Einwirkung der Schwefelsäure, freies Jod abscheidet:

$$5NaJ + NaJO^3 + 3H^2SO^4 = 3Na^2SO^4 + 6J + 3H^2O.$$

Die Prüfung des Natriumnitrats auf Jodat kann daher auch in der Weise ausgeführt werden, dass man zu der mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösung direct etwas Jodkaliumstärkekleister zufügt: es trete keine Blaufärbung des Stärkekleisters ein.

Nach Schiff besitzen Lösungen des Natriumnitrats bei 20,2° und einem Gehalt von:

Procent $NaNO^3$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
das specif. Gew.:	1,0332	1,0676	1,1035	1,1418	1,1822	1,2239	1,268	1,3155	1,366	1,418

Werthbestimmung des Chilisalpeters.

Bei der ausgedehnten Anwendung, welche der rohe Chilisalpeter als Düngemittel gefunden hat, ist es von Wichtigkeit, auf einfache Weise, mit möglichster Genauigkeit, den Gehalt an Salpetersäure resp. Stickstoff bestimmen zu können. Zu diesem Behufe bestimmt man zunächst in einer Probe des zerriebenen Salzes den Wassergehalt, indem man circa 1 g in einem Platintiegel genau abwägt, diese Menge bei 100° zwei Stunden lang trocknet, sie hierauf nach dem Erkalten im Exsiccator wägt und diese Operation so lange wiederholt, bis das Gewicht ein constantes geworden ist. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte an Wasser. Verlieren z. B. 1,225 g Salpeter 0,0335 g an Gewicht, so entspricht dies einem Gehalte von 2,73 Proc. Wasser:

$$1,225 : 0,0335 = 100 : x; \quad x = 2,73.$$

Der aus 1,225 g Chilisalpeter hierbei verbliebene, also durch Trocknen vollständig von Wasser befreite Rückstand werde sodann in dem Tiegel mit ungefähr der dreifachen Menge Kaliumdichromat, welches zuvor ebenfalls sorgfältig getrocknet oder besser zuvor geschmolzen war, mittelst eines dünnen Glasstabes innig gemischt. Der Tiegel ist sodann mit Inhalt wieder genau zu wägen und nun mit aufgelegtem concavem Deckel schwach zu erhitzen. Im Anfange der Operation ist das Erhitzen auf einer sehr kleinen Flamme vorzunehmen, damit durch zu heftige Einwirkung nicht ein zu starkes Spritzen der Masse veranlasst werde:

$2NaNO^3$	+	$K^2Cr^2O^7$	=	K^2CrO^4	+	Na^2CrO^4	+	N^2O^5
Natrium-nitrat		Kalium-dichromat		Kalium-chromat		Natrium-chromat		Salpetersäure-anhydrid

Findet keine Gasentwickelung mehr statt, so steigert man allmälig die Temperatur bis zur eben beginnenden Rothgluth. Der Deckel des Tiegels ist während des Erhitzens nicht abzunehmen. Schliesslich ist derselbe mit der Flamme von oben her zu erwärmen, um die etwa daran gespritzten Partikelchen ebenfalls zum Schmelzen zu bringen. Man lasse endlich den Tiegel im Exsiccator erkalten, hebe den Deckel auf, um etwa noch in dem Tiegel vorhandene Dämpfe durch Luft zu ersetzen, und wäge. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das Gewicht ein constantes geworden ist. Der schliesslich sich ergebende Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte an N^2O^5.

Hätten z. B. jene zur Wasserbestimmung verwendeten 1,225 g Salpeter hierbei noch 0,7183 g an Gewicht verloren, so entspräche diese Menge dem Gehalte des Chilisalpeters an N^2O^5. Wollte man daraus den Procentgehalt an Stickstoff oder die Menge des wirklich vorhandenen reinen Natriumnitrats berechnen, so wäre dies nach folgenden Gleichungen zu bewirken:

a) $\underset{(108)}{N^2O^5} : \underset{(28)}{2N} = 0{,}7183 : x;\quad x = 0{,}1862$ Stickstoff.

$1{,}225 : 0{,}1862 = 100 : x;\quad x = 15{,}20$ Proc. Stickstoff.

b) $\underset{(108)}{N^2O^5} : \underset{(170)}{2NaNO^3} = 0{,}7183 : x;\quad x = 1{,}1306\ NaNO^3$.

$1{,}225 : 1{,}1306 = 100 : x;\quad x = 92{,}29$ Proc. $NaNO^3$.

Bei vollständigen Analysen pflegt man noch auf gewichtsanalytischem Wege den Gehalt an Chlor und Schwefelsäure aus besonderen Proben zu bestimmen und diesen dann auf Chlornatrium und Natriumsulfat zu berechnen.

Als Beispiel für die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chilisalpeters diene nachstehende von R. Wagner publicirte Analyse:

Natriumnitrat	$NaNO^3$	94,03
Natriumnitrit	$NaNO^2$	0,31
Chlornatrium	$NaCl$	1,52
Natriumsulfat	Na^2SO^4	0,92
Natriumjodat	$NaJO^3$	0,29
Natriumchlorat	Spur	
Chlorkalium	KCl	0,64
Chlormagnesium	$MgCl^2$	0,93
Borsäure	H^3BO^3	Spur
Wasser	H^2O	1,36
		100,00.

Ammoniumnitrat: $NH^4.NO^3$. Durch Neutralisiren von Ammoniakflüssigkeit oder von Ammoniumcarbonat mit Salpetersäure zu bereiten. Farblose, an der Luft zerfliessende, in Wasser unter bedeutender Wärmeabsorption lösliche, rhombische Säulen. Erhitzt, schmilzt das Ammoniumnitrat bei 159° C.; bei 186° C. zerfällt es in Stickoxydul: N^2O, und Wasser, während ein Theil desselben zu Ammoniak und Salpetersäure dissociirt wird, Verbindungen, die sich an den kälteren Theilen des betreffenden Gefässes wieder zu Ammoniumnitrat vereinigen.

Lithiumnitrat: $LiNO^3$, bildet, wenn es oberhalb von 10 bis 15° C. krystallisirt, wasserfreie, rhombische Säulen, wenn es sich dagegen unterhalb 10° C. abscheidet, $2\frac{1}{2}$ Molecüle Krystallwasser enthaltende, zerfliessliche Rhomboëder.

Rubidiumnitrat: $RbNO^3$, bildet wasserfreie, dem Kaliumnitrat ähnliche Krystalle. Caesiumnitrat: $CsNO^3$, gleicht dem Rubidiumnitrat.

9. Salpetrigsaure Salze, Nitrite.

Die Nitrite der Alkalimetalle entstehen bei anhaltendem Schmelzen der Nitrate, namentlich unter Zusatz von Metallen.

Kaliumnitrit: KNO^2. *Kalium nitrosum.* Das Kaliumnitrit wird erhalten durch Erhitzen des Kaliumnitrats, oder besser durch Erhitzen eines Gemisches

aus 1 Thl. Kaliumnitrat und 2 Thln. metallischen Bleis. Zu diesem Behufe schmilzt man den Salpeter in einem eisernen Grapen, setzt das Blei allmälig zu und rührt mit einem eisernen Spatel um, bis alles Blei oxydirt ist:

KNO^3	+	Pb	=	KNO^2	+	PbO
Kaliumnitrat		Blei		Kaliumnitrit		Bleioxyd

Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt und das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure zunächst vom Blei befreit. Durch Eindampfen, nach nochmaliger Filtration, und Krystallisirenlassen kann der in der Lösung noch enthaltene Salpeter entfernt werden. Das leicht lösliche Kaliumnitrit bleibt in der letzten Mutterlauge, aus der es in zerfliesslichen kleinen Krystallen sich abscheidet. Meistens verdampft man die durch wiederholte Auskrystallisation möglichst vom Salpeter befreite Mutterlauge zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und giesst das Salz in Stangen aus.

Das Kaliumnitrit bildet zerfliessliche, mikroskopisch-kleine, prismatische Krystalle.

Natriumnitrit: $NaNO^2$, wird entsprechend dem Kaliumnitrit dargestellt, dem es in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Ammoniumnitrit: $NH^4.NO^2$, ist im festen Zustande schwierig darzustellen; die Lösung desselben entwickelt beim Erhitzen Stickstoff (s. dort).

10. Phosphorsaure Salze, Phosphate.

KH^2PO^4 Einbasisch-Kaliumphosphat	$NaH^2PO^4 + H^2O$ Einbasisch-Natriumphosphat	$(NH^4)H^2PO^4$ Einbasisch-Ammoniumphosphat
K^2HPO^4 Zweibasisch-Kaliumphosphat	$Na^2HPO^4 + 12H^2O$ Zweibasisch-Natriumphosphat	$(NH^4)^2HPO^4$ Zweibasisch-Ammoniumphosphat
K^3PO^4 Neutrales Kaliumphosphat	$Na^3PO^4 + 12H^2O$ Neutrales Natriumphosphat	$(NH^4)^3PO^4 + 3H^2O$ Neutrales Ammoniumphosphat

Durch Neutralisation von freier Phosphorsäure mit Alkalicarbonaten entstehen im Allgemeinen nur die zweibasisch phosphorsauren Salze. Dampft man diese mit überschüssiger Phosphorsäure ein, so bilden sich die einbasischen Salze, wogegen durch Erhitzen der zweibasischen Salze mit Alkalicarbonat oder Alkalihydroxyd die neutralen oder dreibasischen Verbindungen erzeugt werden.

Die Kaliumsalze der Phosphorsäure finden sich zum Theil fertig gebildet im thierischen Organismus vor. Das einbasische Salz: KH^2PO^4, bildet grosse, farblose, quadratische Krystalle; das zweibasische Salz: K^2HPO^4, ist nur schwierig krystallisirbar; das dreibasische oder neutrale Salz: K^3PO^4, krystallisirt in kleinen, farblosen Krystallen. In wässeriger Lösung werden die beiden letzteren Kaliumphosphate zersetzt, so dass sich beim Eindampfen Einbasisch-Kaliumphosphat: KH^2PO^4, ausscheidet.

Einbasisch-Natriumphosphat: $NaH^2PO^4 + H^2O$, krystallisirt bei kalter Witterung in rhombischen Säulen.

Zweibasisch-Natriumphosphat: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$.

Moleculargewicht: 358.

(In 100 Thln., Na: 12,85, H: 0,28, P: 8,66, O: 17,87, H^2O: 60,34 oder Na^2O: 17,32, P^2O^5: 19,83, H^2O: 62,85 {Const.-W.: 2,51, Kryst.-W.: 60,34}).

Syn.: *Natrum phosphoricum*, *Natrium phosphoricum*, *Sal mirabile perlatum*, gewöhnliches oder officinelles phosphorsaures Natrium, zweibasisch-phosphorsaures Natrium, einfach-saures Natriumphosphat.

Geschichtliches. Das phosphorsaure Natrium wurde zuerst von Hellot (1735) als ein Bestandtheil des Harns erkannt.

Darstellung. Eine beliebige Menge officineller Phosphorsäure — auch *Acidum phosphoricum ex ossibus* kann hierzu Verwendung finden — werde in einer geräumigen Porcellanschale im Dampfbade erwärmt und alsdann mit so viel Natriumcarbonatlösung versetzt, bis die heisse Lösung eine schwach alkalische Reaction angenommen hat. Die Flüssigkeit ist hierauf zu filtriren, zur Krystallisation einzudampfen, und sind die abgeschiedenen Krystalle, nach dem Abtropfen, zwischen Fliesspapier, ohne Anwendung von Wärme, zu trocknen. 100 Thle. officinelle Phosphorsäure (20 Proc. H^3PO^4) werden zur Neutralisation etwa 60 Thle. krystallisirtes Natriumcarbonat erfordern:

H^3PO^4	+	$[Na^2CO^3 + 10H^2O]$	=	Na^2HPO^4	+	CO^2	+	$11H^2O$
Phosphorsäure (98 = 490 v. 20 Proc.)		Natriumcarbonat (286)		Zweibasisch-Natrium-phosphat		Kohlen-säure-anhydrid		Wasser

100 Thle. officineller Phosphorsäure (20 Proc. H^3PO^4) liefern der Theorie nach 73 Thle. Natriumphosphat:

$$\underset{(490 \text{ v. } 20 \text{ Proc.})}{H^3PO^4} : \underset{(358)}{[Na^2HPO^4 + 12H^2O]} = 100 : x,$$

$$x = 73{,}06.$$

Im Grossen wird das Natriumphosphat aus Knochenasche dargestellt. Zu diesem Behufe digerirt man die fein gemahlenen, weiss gebrannten Knochen mit verdünnter Schwefelsäure — 100 Thle. Knochen auf 120 Thle. 50 Proc. H^2SO^4 enthaltende Säure —, trennt die Lösung des sauren Calciumphosphats von dem gebildeten Calciumsulfat und sucht dieselbe durch Eindampfen noch möglichst von letzterem zu befreien. Nach nochmaliger Filtration wird die Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit, nachdem sie von dem Calciumcarbonat getrennt worden ist, zur Krystallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus Wasser zu reinigen:

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$2H^2SO^4$	=	$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2CaSO^4$
Neutrales Calciumphosphat		Schwefel-säure		Saures Calciumphosphat		Calciumsulfat

$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2Na^2CO^3$	=	$2Na^2HPO^4$	+	$CaCO^3$	+	CO^2	+	H^2O
Saures Calcium-phosphat		Natrium-carbonat		Zweibasisch-Natrium-phosphat		Calcium-carbonat		Kohlen-säure-anhydrid		Wasser

Eigenschaften. Das Zweibasisch-Natriumphosphat krystallisirt in farblosen, monoklinen Säulen, welche an der Luft schnell verwittern. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 16° 1,523. Das Salz löst sich in 6 Thln. Wasser von 15° und in $^2/_5$ Thln. von 100° zu einer farblosen, schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche Kohlensäureanhydrid in grosser Menge absorbirt. Durch die Kohlensäure wird dem Zweibasisch-Natriumphosphat ein Theil des Natriums entzogen, indem einbasisches Phosphat und saures Natriumcarbonat gebildet werden:

Na^2HPO^4	+	CO^2	+	H^2O	=	NaH^2PO^4	+	$NaHCO^3$
Zweibasisch-Natrium-phosphat		Kohlen-säure-anhydrid		Wasser		Einbasisch-Natrium-phosphat		Saures Natrium-carbonat

Der Geschmack des Natriumphosphats ist ein kühlend salziger.

In Alkohol ist das Zweibasisch-Natriumphosphat unlöslich. Ueber 33° scheidet sich das Salz aus gesättigten Lösungen in nicht verwitternden Krystallen ab, welche 7 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das gleiche Salz: $Na^2HPO^4 + 7H^2O$, wird erhalten, wenn die mit 12 Mol. Wasser krystallisirte Verbindung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft aufbewahrt wird, indem dieselbe 5 Mol. ihres Krystallwassers abgiebt. Durch längeres Trocknen bei 100° verliert das Zweibasisch-Natriumphosphat das gesammte Krystallwasser. Bei längerer Aufbewahrung an der Luft nimmt jedoch das wasserfreie Salz allmälig wieder 7 Mol. Wasser auf und geht in Folge dessen in die luftbeständige Verbindung: $Na^2HPO^4 + 7H^2O$, über.

Die wässerige Lösung des Zweibasisch-Natriumphosphats giebt mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Metalle Niederschläge der entsprechenden Phosphate. Silbernitrat veranlasst eine gelbe Fällung von Silberphosphat, dabei nimmt die Mischung eine saure Reaction an:

Na^2HPO^4	+	$3AgNO^3$	=	Ag^3PO^4	+	$2NaNO^3$	+	HNO^3
Zweibasisch-Natriumphosphat		Silbernitrat		Silber-phosphat		Natrium-nitrat		Salpeter-säure

Das Zweibasisch-Natriumphosphat schmilzt bei 40° C. in seinem Krystallwasser. Erhitzt man das Salz längere Zeit auf 200° oder kurze Zeit zur gelinden Rothgluth, so verwandelt es sich in Natriumpyrophosphat, welches dann mit Silberlösung einen rein weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat: $Ag^4P^2O^7$, liefert, ohne dass die Lösung dabei saure Reaction annimmt:

$2Na^2HPO^4$	=	H^2O	+	$Na^4P^2O^7$
Zweibasisch-Natriumphosphat		Wasser		Natrium-pyrophosphat

$Na^4P^2O^7$	+	$4AgNO^3$	=	$Ag^4P^2O^7$	+	$4NaNO^3$
Natrium-pyrophosphat		Silber-nitrat		Silber-pyrophosphat		Natrium-nitrat

Specifisches Gewicht wässeriger Natriumphosphatlösungen bei 19° C. nach Schiff:

Proc. ($Na^2HPO^4 + 12H^2O$):	2	4	6	8	10	12
Spec. Gewicht:	1,0083	1,0116	1,0250	1,0332	1,0418	1,0503

Anwendung. Das Natriumphosphat dient zu arzneilichen Zwecken, als Reagens, zur Darstellung von Natriumpyrophosphat, von anderen Phosphaten, sowie in der Färberei.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des officinellen Natriumphosphats ergiebt sich ausser durch vorstehende Merkmale noch durch folgendes Verhalten: Das Salz sei in Wasser klar löslich; die wässerige Lösung desselben zeige, ebensowenig wie das Salz selbst, bei Zusatz einer Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) ein Aufbrausen — Natriumcarbonat.

Je eine Probe der wässerigen Lösung des Natriumphosphats (1 : 20) werde auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitratlösung — Chlornatrium —, sowie von Salzsäure und Chlorbaryumlösung — Natriumsulfat — gar nicht oder nach einigen Minuten doch nur sehr wenig getrübt.

Metalle. Sättigt man die concentrirte wässerige Lösung des Natriumphosphats, nachdem sie zuvor mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, mit Schwefelwasserstoff, so zeige sich auch bei längerem Stehen keine farbige Trübung, ebensowenig werde dieselbe auf Zusatz von Schwefelammonium verursacht.

Arsen. Soll das Natriumphosphat noch speciell auf Arsen geprüft werden, so kann dies in folgender Weise geschehen: Einige Gramme des zu prüfenden Salzes werden heiss in der doppelten Menge Salzsäure gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen gesättigter Zinnchlorürlösung versetzt (siehe S. 188) und das Gemisch 30 bis 50 Minuten im Wasserbade erwärmt. Es mache sich keine Braunfärbung der Lösung von abgeschiedenem Arsen bemerkbar.

Auch durch Eintragen der wässerigen Lösung des Natriumphosphats in den Marsh'schen Apparat (s. S. 351), oder durch Prüfung einer Auflösung von 2 g des Salzes in 10 g verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 5) nach den Angaben der *Pharm. germ. Ed. II.* (vergl. S. 191), kann Arsen auf das Empfindlichste nachgewiesen werden.

Neutrales oder Dreibasisch-Natriumphosphat: $Na^3PO^4 + 12H^2O$, bildet sechsseitige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung desselben absorbirt schnell Kohlensäureanhydrid, unter Bildung von Natriumcarbonat und Zweibasisch-Natriumphosphat.

Einbasich-Ammoniumphosphat: $(NH^4)H^2PO^4$, krystallisirt in Quadratoctaëdern.

Zweibasisch-Ammoniumphosphat: $(NH^4)^2HPO^4$.

Moleculargewicht: 132.

(In 100 Thln., N: 21,21, H: 6,82, P: 23,48, O: 48,49 oder $(NH^4)^2O$: 39,39, H^2O: 6,82, P^2O^5: 53,79.)

Syn: *Ammonium phosphoricum*, officinelles phosphorsaures Ammoniak, Zweibasisch-phosphorsaures Ammonium.

Darstellung. Das Ammoniumphosphat wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Phosphorsäure, welche man zuvor mit Ammoniakflüssigkeit

oder mit Ammoniumcarbonat schwach alkalisch gemacht hat. Während des Eindampfens ist es jedoch erforderlich, die Flüssigkeit beständig durch zeitweiligen Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch zu halten:

$$H^3PO^4 + 2NH^4.OH = (NH^4)^2HPO^4 + 2H^2O$$

Phosphorsäure — Ammoniumhydroxyd — Ammoniumphosphat — Wasser

100 Thle. officineller, 20 Proc. H^3PO^4 enthaltender Phosphorsäure müssen theoretisch 26,9 Thle. Zweibasisch-Ammoniumphosphat liefern:

$$H^3PO^4 : (NH^4)^2HPO^4 = 100 : x, \quad x = 26,9.$$

(490 v. 20 Proc.) (132)

Eigenschaften. Das Zweibasisch-Ammoniumphosphat krystallisirt in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen, welche leicht in Wasser (1 : 4 bei 15⁰) mit neutraler oder schwach alkalischer Reaction löslich sind. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt 1,619 bei 15⁰. Bei der Aufbewahrung erleiden die Krystalle langsam eine theilweise Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und einbasisches Salz gebildet wird:

$$(NH^4)^2HPO^4 = NH^3 + (NH^4)H^2PO^4.$$

Schneller wird diese Umwandlung durch Kochen der wässerigen Lösung bewirkt.

Geglüht, hinterlässt das Salz ebenso wie die beiden übrigen Ammoniumphosphate Metaphosphorsäure:

$$(NH^4)^2HPO^4 = 2NH^3 + H^2O + HPO^3.$$

Die Prüfung des Ammoniumphosphats ist entsprechend der des Natriumphosphats auszuführen.

Neutrales Ammoniumphosphat: $(NH^4)^3PO^4 + 3H^2O$, findet sich bisweilen im Guano; es bildet kleine nadel- oder säulenförmige Krystalle.

Natrium-Ammoniumphosphat: $Na(NH^4)HPO^4 + 4H^2O$.

Moleculargewicht: 209.

(In 100 Thln., Na: 11,01, N: 6,69, H: 2,39, P: 14,84, O: 30,62, H^2O: 34,45 oder Na^2O: 14,83, $(NH^4)^2O$: 12,44, P^2O^5: 33,97, H^2O: 38,76, {Const.-W.: 4,31, Kryst.-W.: 34,45}).

Syn.: *Sal microcosmicum*, Phosphorsalz.

Vorkommen. Das Phosphorsalz findet sich im Guano (Starcorit) und im Harne, welcher in Fäulniss übergegangen ist.

Darstellung. Behufs Bereitung dieses Salzes neutralisire man in einer Porcellanschale 10 Thle. officineller Phosphorsäure, welche man zuvor auf die Hälfte etwa eingedampft hat, mit Ammoniakflüssigkeit, löse dann in dieser Flüssigkeit 8 Thle. zerriebenes, krystallisirtes Natriumphosphat: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$, auf, und füge noch Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction zu. Nach der Filtration wird die Lösung zur Krystallisation bei Seite gesetzt; die abgeschiedenen Krystalle sind schliesslich nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier zu trocknen:

a)

H^3PO^4 +	$2NH^4.OH$ =	$(NH^4)^2HPO^4$ +	$2H^2O$
Phosphorsäure	Ammoniumhydroxyd	Zweibasisch-Ammoniumphosphat	Wasser

b)

Na^2HPO^4 +	$(NH^4)^2HPO^4$ =	$2Na(NH^4)HPO^4$
Zweibasisch-Natriumphosphat	Zweibasisch-Ammoniumphosphat	Phosphorsalz

Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen mit etwas Ammoniakflüssigkeit eine weitere Krystallisation von Phosphorsalz. Auch durch Auflösen von 6 Thln. Zweibasisch-Natriumphosphat und 1 Thl. Chlorammonium in 2 Thln. heissen Wassers und Erkaltenlassen der Flüssigkeit, lässt sich das Phosphorsalz erhalten:

Na^2HPO^4 +	NH^4Cl =	$Na(NH^4)HPO^4$ +	$NaCl$
Zweibasisch-Natriumphosphat	Chlorammonium	Phosphorsalz	Chlornatrium

Das gleichzeitig gebildete Chlornatrium bleibt grösstentheils in der Mutterlauge. Soll das auf diese Weise erhaltene Phosphorsalz von beigemengtem Chlornatrium befreit werden, so ist es aus Wasser, welches etwas Ammoniakflüssigkeit enthält, umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Das Natrium-Ammoniumphosphat bildet farblose, monokline Krystalle vom specifischen Gewicht 1,554 bei 15°, welche in Wasser leicht löslich sind. Erhitzt, schmilzt das Salz leicht und erleidet dabei unter Abgabe von Wasser und Ammoniak eine Zersetzung in Natriummetaphosphat: $NaPO^3$:

$$[Na(NH^4)HPO^4 + 4H^2O] = NaPO^3 + 5H^2O + NH^3.$$

Auf dieser leichten Zersetzung beruht die ausgedehnte Anwendung des Phosphorsalzes zu Löthrohrversuchen — Phosphorsalzperlen. Das dabei erzeugte Natriummetaphosphat besitzt die Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen, die dabei auftretende, zum Theil sehr charakteristische Färbung der Perle ermöglicht ein Erkennen der betreffenden Metalle. Versetzt man die kalt gesättigte wässerige Lösung des Phosphorsalzes mit starkem Aetzammoniak, so scheiden sich perlglänzende, leicht zersetzbare Krystalle der Formel $(NH^4)^2NaPO^4 + 4H^2O$ aus.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Phosphorsalzes ergiebt sich durch obige Kennzeichen, sowie durch die unter Natriumphosphat angegebenen Merkmale. Es enthalte nur sehr geringe Mengen von Chlorverbindungen; Silbernitratlösung verursache mithin in der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung nur eine schwache Trübung.

Lithiumphosphat: $Li^3PO^4 + \frac{1}{2}H^2O$, scheidet sich als ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab beim Vermischen von Lithiumsalz- mit Natriumphosphatlösung. Die Abscheidung ist eine quantitative, wenn man der Mischung noch Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zusetzt, dieselbe dann zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser und Ammoniakflüssigkeit zu gleichen Theilen aufweicht.

Einbasisch-Lithiumphosphat: LiH^2PO^4, wird beim Eindampfen von Lithiumacetatlösung mit Phosphorsäure in zerfliesslichen Krystallen erhalten.

11. Pyrophosphorsaure Salze, Pyrophosphate.

$K^2H^2P^2O^7$ Saures Kalium-pyrophosphat	$Na^2H^2P^2O^7$ Saures Natrium-pyrophosphat	$(NH^4)^2H^2P^2O^7$ Saures Ammonium-pyrophosphat
$K^4P^2O^7$ Neutrales Kalium-pyrophosphat	$Na^4P^2O^7 + 10H^2O$ Neutrales Natrium-pyrophosphat	$(NH^4)^4P^2O^7$ Neutrales Ammonium-pyrophosphat

Die neutralen Pyrophosphate entstehen durch Neutralisation der Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$, mit den Hydroxyden oder den Carbonaten der Alkalimetalle; das Kalium- und Natriumsalz kann auch durch schwaches Glühen der entsprechenden zweibasischen Phosphate erhalten werden. Die sauren Pyrophosphate werden gebildet durch Lösen der neutralen Salze in Essigsäure und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Neutrales Natriumpyrophosphat: $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$.

Moleculargewicht: 446.

(In 100 Thln., Na: 20,63, P: 13,90, O: 25,11, H^2O: 40,36 oder Na^2O: 27,80, P^2O^5: 31,84, H^2O: 40,36.)

Syn.: *Natrum pyrophosphoricum, Natrium pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaures Natron, neutrales pyrophosphorsaures Natrium.

Darstellung. Das Natriumpyrophosphat wird gewonnen durch längeres Erhitzen von verwittertem, Zweibasisch-Natriumphosphat — *Natrum phosphoric. offic.* — auf 250° oder schneller durch Erhitzen desselben bis zur schwachen Rothgluth:

$$2\,Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O.$$

Der Rückstand ist in heissem Wasser zu lösen und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation einzudampfen.

100 Thle. ($Na^2HPO^4 + 12H^2O$) liefern theoretisch 62,29 Thle. ($Na^4P^2O^7 + 10H^2O$):

$$\underset{(716)}{2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)} : \underset{(446)}{(Na^4P^2O^7 + 10H^2O)} = 100 : x,$$
$$x = 62,29$$

Eigenschaften. Das Natriumpyrophosphat krystallisirt in grossen, farblosen, luftbeständigen, klinorhombischen Säulen. Gelinde erwärmt verliert das Salz Krystallwasser; bei vermehrter Wärme schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse. Im kalten Wasser löst sich das Natriumpyrophosphat im Verhältnisse von 1 : 10; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 6,81, von 20° lösen 10,92 Thle., im heissen Wasser löst es sich nahezu im Verhältnisse von 1 : 1; 100 Thle. Wasser von 100° lösen 93,11 Thle. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung desselben reagirt schwach alkalisch. Durch

Kochen erleidet dieselbe keine Veränderung. Silbernitratlösung veranlasst eine rein weisse Fällung von Silberpyrophosphat: $Ag^4P^2O^7$, — Unterschied vom Natriumphosphat.

Prüfung. Die Prüfung des Salzes ist, nachdem man sich von der Identität desselben mit Natriumpyrophosphat durch obiges Verhalten überzeugt hat, in gleicher Weise wie die des *Natrum phosphoricum offic.* zu bewirken.

Kaliummetaphosphat: KPO^3, und Natriummetaphosphat: $NaPO^3$, entstehen durch Glühen der entsprechenden einbasischen Phosphate; letzteres auch durch Glühen von Phosphorsalz. Die Metaphosphate existiren in verschiedenen polymeren Modificationen, welche sich von den Polymeren der Metaphosphorsäure (S. 333) ableiten.

Natriumhypophosphit: $NaH^2PO^2 + H^2O$.

Syn.: *Natrum hypophosphorosum, Natrium hypophosphorosum, Hypophosphithe de soude*, unterphosphorigsaures Natrium.

Darstellung. Dieses Salz wird am geeignetsten durch Zerlegen des Calciumhypophosphits — siehe dort — mittelst Natriumcarbonatlösung, ohne Anwendung von Wärme, erhalten:

$$CaH^4(PO^2)^2 + Na^2CO^3 = 2NaH^2PO^2 + CaCO^3.$$

Die von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit ist bei sehr niedriger Temperatur oder besser im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen. Durch Lösen des Rückstandes in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Lösung kann das Salz auch krystallisirt erhalten werden.

Eigenschaften. Das Natriumhypophosphit bildet kleine, weisse, tafelförmige Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Erhitzt, zersetzt es sich unter Abgabe von sich entzündendem Phosphorwasserstoff:

$$2NaH^2PO^2 = Na^2HPO^4 + PH^3.$$

Prüfung. Das Salz sei weiss und trocken; es löse sich in Wasser leicht zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf, welche durch Zusatz von Alkohol ebensowenig wie durch Zusatz von verdünnter Chlorcalciumlösung getrübt wird — kohlensaures und phosphorsaures Natrium. Die wässerige Lösung erleide auch durch Zusatz von Ammoniumoxalat keine Trübung — Kalksalz.

Das Kaliumhypophosphit: KH^2PO^2, bildet eine zerfliessliche, schwer krystallisirbare Salzmasse. Das Ammoniumhypophosphit: $(NH^4)H^2PO^2$, krystallisirt in hexagonalen Blättchen. Beide Salze entsprechen in der Darstellungsweise und in den Eigenschaften dem Natriumhypophosphit.

12. Arsenigsaure Salze, Arsenite.
(Metarsenite.)

Die Salze der arsenigen Säure sind nur sehr unvollkommen bekannt. Im arzneilichen Gebrauche befindet sich eine Lösung des metarsenigsauren

Kaliums, Kaliummetarsenits: $KAsO^2$, unter dem Namen *Liquor kalii arsenicosi.*

Wird Arsenigsäureanhydrid in möglichst wenig Kalilauge gelöst und die hierbei resultirende Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, so scheidet sich allmälig ein krystallinisches Salz aus, dessen Zusammensetzung der Formel $[KAsO^2 + HAsO^2 + H^2O]$ entsprechen soll. Wird dagegen Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumcarbonatlösung gekocht, so entsteht Kaliummetarsenit: $KAsO^2$, welches aus der genügend concentrirten Lösung durch Alkohol als syrupdicke Masse abgeschieden wird:

$$As^2O^3 + K^2CO^3 = 2KAsO^2 + CO^2.$$

Liquor kalii arsenicosi.

Syn.: *Solutio arsenicalis Fowleri*, Fowler'sche Tropfen.

Darstellung. Ein Theil zerriebenen, reinen Arsenigsäureanhydrids werde in einem Reagensglase oder in einem kleinen Kolben mit einem Theile reinen Kaliumcarbonats und einem Theile Wasser so lange gekocht, bis eine klare Lösung erzielt ist. Die auf diese Weise gewonnene Lösung ist hierauf mit 40 Thln. Wasser zu verdünnen, nach dem Erkalten mit 50 Thln. Melissenspiritus zu mischen und noch soviel Wasser zuzusetzen, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 100 Thle. beträgt. 100 Thle. *Liquor kalii arsenicosi* enthalten somit 1 Thl. Arsenigsäureanhydrid: As^2O^3.

Der Alkoholzusatz soll die Haltbarkeit der Lösung erhöhen, da ohne denselben die Fowler'sche Lösung bei längerer Aufbewahrung einen Theil ihres Arsengehaltes verlieren kann (Bildung von Arsenwasserstoff durch Pilzvegetation).

Die Fowler'sche Lösung bildet nach obiger Vorschrift (*Pharm. germ. Ed. II.*) eine trübe, allmälig klar werdende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Auf Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss werde sie nicht gelb gefärbt oder gefällt: Schwefelarsen. Der Gehalt an As^2O^3 ergiebt sich leicht durch Titration mit Zehntel-Normaljodlösung (12,7 g Jod : 1000 ccm), von welcher 1 ccm 0,00495 g As^2O^3 entspricht (vergl. S. 216). Zu diesem Behufe wäge man 5 g der Fowler'schen Lösung ab, verdünne dieselbe mit 20 g Wasser, füge der Mischung 1 g zerriebenen Natriumbicarbonats, sowie einige Tropfen Stärkekleister zu und lasse dann unter Umschwenken soviel Zehntel-Normaljodlösung zufliessen, bis die Mischung bleibend blau gefärbt ist. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung $\times$ 0,00495 ergeben sodann die Menge von As^2O^3, welche in den angewendeten 5 g Fowler'scher Lösung enthalten war.

Natriummetarsenit: $NaAsO^2$, entspricht in der Bereitungsweise und in den Eigenschaften dem Kaliummetarsenit.

Ammoniummetarsenit: $NH^4.AsO^2$, soll sich in nadelförmigen Krystallen abscheiden, wenn eine bei 70 bis 80° C. bereitete Lösung von As^2O^3 in Ammoniakflüssigkeit erkaltet. Beim Verdunsten einer solchen Lösung verbleibt nur Arsenigsäureanhydrid.

13. Arsensaure Salze, Arsenate.

Die arsensauren Salze der Alkalimetalle gleichen in ihrer Zusammensetzung sowohl, als auch in ihrer Darstellung den phosphorsauren Salzen, mit denen sie isomorph sind.

Einbasisch-Kaliumarsenat: KH^2AsO^4 (Macquer'sches Salz), wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Arsenigsäureanhydrid und Kaliumnitrat, Auflösen der Schmelze in Wasser und Eindampfen zur Krystallisation. Farblose, luftbeständige, quadratische Krystalle. Die Verbindungen K^2HAsO^4 und K^3AsO^4 sind schwer krystallisirbar.

Einbasisch-Natriumarsenat: $NaH^2AsO^4 + H^2O$, bildet farblose, sehr leicht lösliche, rhombische Krystalle.

Zweibasisch-Natriumarsenat: $Na^2HAsO^4 + 12H^2O$ (durch Neutralisiren von Arsensäure mit Natriumcarbonat zu bereiten), scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung seiner Lösung unter 18° C. in leicht verwitternden, monoklinen Säulen aus; über 20° scheidet sich das Natriumarsenat in nicht verwitternden, nur 7 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen aus.

Dreibasisch-Natriumarsenat: $Na^3AsO^4 + 12H^2O$ (durch Eindampfen von Arsensäure mit überschüssiger Natronlauge zu erhalten) bildet leicht lösliche, alkalisch reagirende, luftbeständige Krystalle.

Zweibasisch-Ammoniumarsenat: $(NH^4)^2HAsO^4$, monokline Krystalle, durch Versetzen einer concentrirten Arsensäurelösung mit so viel Ammoniak, dass sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder löst, und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung zu erhalten. Durch Zusatz von so viel Arsensäure, als in dem zweibasischen Arsenate bereits enthalten ist, wird einbasisches Arsenat: $(NH^4)H^2AsO^4$, durch Zusatz von starkem Aetzammoniak im Ueberschuss dagegen das neutrale Arsenat: $(NH^4)^3AsO^4 + 3H^2O$, gebildet.

14. Antimonsaure Salze, Antimoniate.

Die Alkalisalze der Antimonsäure sind zum Theil nur sehr wenig bekannt.

Kaliummetantimoniat: $KSbO^3$.

Moleculargewicht: 207.

(In 100 Thln., K: 18,84, Sb: 57,97, O: 23,19 oder K^2O: 22,70, Sb^2O^5: 77,30.)

Syn.: *Kali stibicum*, *Antimonium diaphoreticum ablutum*, metantimonsaures Kalium.

Darstellung. 1 Thl. fein gepulverten metallischen Antimons werde innig mit 4 Thln. Kaliumnitrat gemischt und alsdann das Gemenge in einen zum Glühen erhitzten Tiegel in kleinen Portionen eingetragen. Mit dem Eintragen einer neuen Portion ist jedesmal so lange zu warten, bis dass die graue Farbe der zuvor eingetragenen Portion verschwunden ist. Ein Bedecken des Tiegels beschleunigt die Einwirkung. Ist die ganze Menge des Gemisches in den Tiegel allmälig eingetragen worden, so glühe man dasselbe noch einige Zeit, nehme dann die breiartige Masse mit einem blanken eisernen Spatel heraus, zerreibe dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser zu einem feinen Pulver und wasche letzteres schliesslich so lange mit kaltem Wasser aus, bis in der ablaufenden Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure und Eisenvitriol (s. unten) keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist.

Die nach dem Verpuffen in dem Tiegel zurückbleibende, aus einem Gemenge von metantimonsaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Kalium bestehende Masse führte früher den Namen *Antimonium diaphoreticum non ablutum*: unausgewaschener, schweisstreibender Spiessglanz.

100 Thle. Antimon müssen theoretisch 172,5 Thle. Kaliummetantimoniat liefern:

$$\underset{(120)}{Sb} : \underset{(207)}{KSbO^3} = 100 : x; \quad x = 172{,}5.$$

Eigenschaften. Das Kaliummetantimoniat bildet ein weisses, nicht schmelzbares Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Kocht man dasselbe jedoch längere Zeit mit Wasser, so löst es sich allmälig auf, indem es sich in ein wasserhaltiges Salz verwandelt. Letztere Verbindung scheidet sich beim Eindampfen jener wässerigen Lösung bis zur Syrupconsistenz in körnigen Krystallen oder als eine gummiartige Masse ab. Die Zusammensetzung letzterer Verbindung entspricht (bei 100° getrocknet) der Formel $2KSbO^3 + 3H^2O$. Die Gesammtmenge des Wassers wird erst durch Glühen aus der Verbindung $2KSbO^3 + 3H^2O$ ausgetrieben. Bei 185° C. getrocknet, entspricht sie der Formel $KSbO^3 + H^2O = KH^2SbO^4$. Leitet man in die wässerige Lösung des Salzes $2KSbO^3 + 3H^3O$ Kohlensäureanhydrid ein, so scheidet sich ein starker, weisser Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) der Formel $(2K^2O, 3Sb^2O^5 + 7H^2O)$ oder $(4KSbO^3 + 2HSbO^3 + 6H^2O)$ entspricht.

Schmilzt man das Kaliummetantimoniat oder auch die freie Metantimonsäure mit einem Ueberschusse von Kaliumhydroxyd (1 : 3), so entsteht neutrales Kaliumpyroantimoniat: $K^4Sb^2O^7$:

$$2KSbO^3 + 2KHO = K^4Sb^2O^7 + H^2O.$$

Letzteres Salz ist jedoch nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Kaliumhydroxyd beständig. Schon durch Kochen mit viel Wasser und Eindampfen der Lösung wird es in saures Kaliumpyroantimoniat: $K^2H^2Sb^2O^7$, zerlegt.

Das saure Kaliumpyroantimoniat scheidet sich aus der wässerigen Lösung mit 6 Mol. Krystallwasser: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, als ein körnig krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver ab. Eine wässerige Lösung des sauren Kaliumpyroantimoniats findet Verwendung als Reagenz auf Natrium, indem letzteres aus seinen Salzen in Gestalt von saurem Natriumpyroantimoniat: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, welches in Wasser ganz unlöslich ist, abgeschieden wird [1]). Das aus siedender Lösung abgeschiedene saure Natriumpyroantimoniat enthält nur 5 Mol. H^2O : $Na^2H^2Sb^2O^7 + 5H^2O$. Saures Natriumpyroantimoniat wird auch gebildet beim Kochen von Antimonpentasulfid mit Natronlauge, beim Behandeln einer Lösung von Antimonoxyd, Brechweinstein oder Antimontrichlorid in Natronlauge mit Oxydationsmitteln (Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumdichromat, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat), sowie anscheinend auch beim Stehenlassen einer Lösung von Antimontrisulfid in Natronlauge an der Luft.

---

[1]) Es ist noch unentschieden, ob die als Salze der Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$, bezeichneten Verbindungen nicht etwa als saure Salze der Antimonsäure: H^3SbO^4, anzusehen sind. Es würde alsdann das neutrale pyroantimonsaure Kalium: $K^4Sb^2O^7 + H^2O$, als Zweibasisch-antimonsaures Kalium: K^2HSbO^4, das saure pyroantimonsaure Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$ und das saure pyroantimonsaure Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, als Einbasisch-antimonsaures Kalium: $2(KH^2SbO^4) + 5H^2O$, und als Einbasisch-antimonsaures Natrium: $2(NaH^2SbO^4) + 5H^2O$, zu bezeichnen sein.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des Kaliummetantimoniats charakterisirt sich ausser durch vorstehend erörtertes Verhalten, noch durch folgende Reactionen:

Antimonoxyd. Eine Probe des zu prüfenden Salzes (1 bis 2 g) zeige beim Digeriren mit ammoniakalischer Silberlösung keine Veränderung. Eine Schwarzfärbung, von reducirtem Silber herrührend, würde auf die Anwesenheit von Antimonoxyd hinweisen.

Kaliumnitrat. Eine weitere Probe (1 g) des Präparates werde mit etwas Wasser in einem Reagenzglase angeschüttelt, dem Gemische ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zugefügt und die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung überschichtet. Es mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten bemerkbar.

15. Borsaure Salze, Borate.

Die Alkaliborate leiten sich theils von der Metaborsäure: HBO^2, theils von der Pyroborsäure: $H^2B^4O^7$, ab. Das neutrale Kaliummetaborat: KBO^2, und das neutrale Natriummetaborat: $NaBO^2 + 4H^2O$, entstehen durch Zusammenschmelzen gleicher Molecüle Borsäureanhydrid und Alkalicarbonat. Die Salze der Pyroborsäure: $H^2B^4O^7$:

$K^2B^4O^7 + 5H^2O$	$Na^2B^4O^7 + 10H^2O$	$(NH^4)^2B^4O^7 + 4H^2O$
Kalium-pyroborat	Natrium-pyroborat	Ammonium-pyroborat

werden durch Neutralisation oder durch Uebersättigung (das Kalium- und Ammoniumsalz) der wässerigen Borsäurelösung mit Alkalihydroxyd gebildet.

Kaliumpyroborat: $K^2P^4O^7 + 5H^2O$, bildet leichtlösliche, alkalisch reagirende, prismatische Krystalle.

Natriumpyroborat: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$.

Moleculargewicht: 382.

(In 100 Thln. Na: 12,04, B: 11,52, O: 29,32, H^2O: 47,12 oder Na^2O: 16,23, B^2O^3: 36,65, H^2O: 47,12.)

Syn.: *Natrium biboricum*, *Natrium biboracicum*, *Natrum biboracicum*, Borax, officinelles borsaures Natrium, Natriumborat, pyroborsaures Natrium.

Geschichtliches. Obschon das Wort Borax sich bereits in den Schriften Geber's (8. Jahrhundert) findet, so scheint doch die Kenntniss dieses Salzes einer bei Weitem späteren Periode anzugehören. Angewendet und in den Handel gebracht wurde der Borax zuerst im 17. Jahrhundert von den Venetianern.

Vorkommen. Der Borax findet sich gelöst in vielen asiatischen Seen — Boraxseen —, ferner im festen Zustande als Tinkal: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, in Tibet, Indien, Persien, Bolivia, Californien etc.

Darstellung. Früher bildete der natürliche Borax, der Tinkal, das ausschliessliche Material zur Gewinnung des reinen Salzes. Derselbe wurde zunächst durch Waschen mit verdünnter Natronlauge oder durch Behandeln mit Kalkmilch von anhaftender Fettsubstanz befreit und dann aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat umkrystallisirt. Bei Weitem grössere Mengen von Borax werden jetzt durch Neutralisation der in Toscana gewonnenen Borsäure mit Natriumcarbonat erzeugt:

$$\underset{\text{Borsäure}}{4H^3BO^3} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Borax}}{Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

Auch durch Kochen des in Amerika in grossen Lagern sich findenden Boronatrocalcits: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$, mit einer entsprechenden Menge Natriumcarbonatlösung, werden beträchtliche Mengen von Borax gewonnen:

$$\underset{\text{Boronatrocalcit}}{[2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O]} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{2Na^2CO^3} = \underset{\text{Borax}}{3Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Calciumcarbonat}}{2CaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{18H^2O}$$

Eigenschaften. Der Borax krystallisirt gewöhnlich in monoklinen Prismen, welche 10 Molecüle Krystallwasser enthalten. — Gewöhnlicher oder prismatischer Borax. — An trockener Luft verwittern die Krystalle nur sehr oberflächlich. Dieselben lösen sich in 14 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in $^1/_2$ Thle von 100°.

100 Thle. Wasser lösen an krystallisirtem Salze: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41	40,43	57,85

bei	80°	90°	100°
	76,19	119,66	201,43 Thle.

Das specifische Gewicht des prismatischen Borax beträgt 1,75.

Lässt man den Borax aus einer concentrirten, über 60° warmen Lösung krystallisiren, so entsteht ein Salz, welches weniger Krystallwasser enthält als der gewöhnliche Borax, nämlich nur 5 Molecüle: $Na^2B^4O^7 + 5H^2O$. Auch die Krystallform dieses Salzes ist eine andere, indem es reguläre Octaëder bildet. — Octaëdrischer Borax. — Das specifische Gewicht desselben beträgt 1,815. Bei längerem Liegen an feuchter Luft verwandelt sich das octaëdrische Salz wieder in das prismatische.

Erhitzt man beide Salze, so blähen sie sich zunächst stark auf und verwandeln sich, indem sie das Krystallwasser abgeben, in eine weisse, poröse Masse. — Gebrannter Borax. — Setzt man alsdann das Er-

hitzen noch weiter fort, so schmilzt die Masse bei Rothgluth und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase: $Na^2B^4O^7$. — Boraxglas. — Dieses geschmolzene Salz besitzt die Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen, und giebt dabei mit vielen derselben charakteristische Färbungen, welche zur Erkennung der betreffenden Metalle benutzt werden. — Boraxperlenreaction. — Auf der Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, beruht auch die Anwendung des Borax beim Löthen der Metalle. Streut man auf die Oberfläche der zu löthenden Metalle, nachdem dieselben zuvor genügend erhitzt sind, etwas Boraxpulver, so werden hierdurch die vorhandenen Metalloxyde gelöst und auf diese Weise oxydfreie Flächen hergestellt.

Die wässerige Lösung beider Boraxsorten reagirt schwach alkalisch. Mineralsäuren zersetzen dieselbe und machen Borsäure frei, welche alsdann durch die Grünfärbung der Alkoholflamme und die Braunfärbung des Curcumapapiers erkannt werden kann (s. Borsäure).

Eine kalt gesättigte wässerige Boraxlösung absorbirt reichliche Mengen von Kohlensäureanhydrid und von Schwefelwasserstoff, indem sich freie Borsäure und saures Natriumcarbonat, bezüglich Schwefelnatrium, bildet. Auch andere Körper, welche sich leicht mit Natrium verbinden, wie Chlor, Brom, Jod, Arsenigsäureanhydrid, besitzen die Fähigkeit, dem Borax das Natrium zu entziehen.

Schon durch starke Verdünnung mit Wasser und noch mehr durch Verdünnung mit Alkohol erleidet die wässerige Boraxlösung eine theilweise Zersetzung in die freie Borsäure und alkalireichere, stark alkalisch reagirende Verbindungen. Setzt man z. B. zu einer concentrirten, wässerigen Boraxlösung etwas Lackmustinctur und so viel verdünnte Essigsäure, dass sich die Mischung eben röthet, so erscheint die Blaufärbung wieder, wenn man die Flüssigkeit stark mit Wasser oder Alkohol verdünnt. Derselbe Farbenwechsel wird durch Erwärmen hervorgerufen, indessen geht nach dem Abkühlen die Färbung wieder in Roth über.

Wird 1 Mol. Borax mit 1 Mol. Natriumcarbonat geschmolzen, so wird unter Entwickelung von CO^2 Natriummetaborat: $NaBO^2$, gebildet; letzteres scheidet sich aus der wässerigen Lösung der Schmelze in säulenförmigen Krystallen: $NaBO^2 + 4H^2O$, aus.

Anwendung. Der Borax dient zum Löthen (s. oben), zur Herstellung von Glasflüssen, als Flussmittel, Conservesalz, Arzneimittel etc.

Prüfung. Der Borax bilde farblose, in Wasser klar lösliche Krystalle oder krystallinische Stücke. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert — Metalle —, ebensowenig auf Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst nach längerer Zeit, gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt — Natriumsulfat.

Durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung erleide die Boraxlösung (1 : 20) keine Trübung — Calcium-, Magnesiumsalze —; durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung werde keine oder doch nur eine sehr schwache Trübung hervorgerufen — Chlornatrium —; ein Zusatz von Ammoniumoxalat verändere die wässerige Lösung (1 : 20) nicht — Calciumverbindungen.

16. Kohlensaure Salze, Carbonate.

$KHCO^3$ Saures Kalium-carbonat	$NaHCO^3$ Saures Natrium-carbonat	$(NH^4)HCO^3$ Saures Ammonium-carbonat

K^2CO^3 Neutrales Kalium-carbonat	$Na^2CO^3 + 10H^2O$ Neutrales Natrium-carbonat	$(NH^4)^2CO^3$ Neutrales Ammonium-carbonat	Li^2CO^3 Lithium-carbonat

$K^2CO^3 + 2KHCO^3 + 3H^2O$ Kaliumsesquicarbonat	$Na^2CO^3 + 2NaHCO^3 + 3H^2O$ Natriumsesquicarbonat

Saures Kaliumcarbonat: $KHCO^3$.

Moleculargewicht: 100.

(In 100 Thln., K: 39,0, H: 1,0, C: 12,0, O: 48,0 oder K^2O: 47,0, H^2O: 9,0, CO^2: 44,0.)

Syn.: *Kali bicarbonicum, Kalium bicarbonicum, Kali carbonicum acidulum,* doppelt kohlensaures Kalium, saures kohlensaures Kalium, Monokaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat.

Geschichtliches. Das saure Kaliumcarbonat ist zuerst von Cartheuser in der Mitte des vorigen Jahrhunderts dargestellt worden.

Darstellung. Das saure Kaliumcarbonat wird bereitet durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von neutralem Kaliumcarbonat, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Magnesiumsulfatlösung nicht mehr getrübt wird. Es scheiden sich hierbei bereits aus der Flüssigkeit Krystalle von saurem Kaliumcarbonat aus, welche man abtropfen lässt und bei gewöhnlicher Temperatur in einer Atmosphäre von Kohlensäure trocknet. Aus der abfliessenden Lösung können durch Abdampfen bei möglichst niederer Temperatur und Abkühlen der Lauge weitere Krystallisationen erzeugt werden. Um die Aufnahme des Kohlensäureanhydrids zu beschleunigen, lässt man die zu sättigende Lösung von Kaliumcarbonat über Bimsstein oder Coaksstücke fliessen, welche sich in einem cylindrischen Gefässe befinden:

K^2CO^3	+	CO^2	+	H^2O	=	$2KHCO^3$
Neutrales Kalium-carbonat		Kohlensäure-anhydrid		Wasser		Saures Kalium-carbonat

Das saure Kaliumcarbonat kann im Kleinen auch in folgender Weise erhalten werden: 1 Thl. gereinigtes Kaliumcarbonat wird in der $1\frac{1}{2}$fachen Menge kalten Wassers gelöst, hierauf in die filtrirte Lösung $\frac{1}{2}$ Thl. zerkleinertes käufliches Ammoniumcarbonat eingetragen und die Mischung bis zur Lösung desselben gelinde erwärmt. Beim Erkalten der Flüssigkeit und namentlich bei längerem Stehen derselben an einem kühlen Orte (24 Stunden), scheiden sich reichliche Mengen von Krystallen des sauren Kaliumcarbonats ab. Die Krystalle sind nach dem möglichst vollständigen Abtropfen auf einem Trichter mit

wenig kaltem destillirtem Wasser abzuspülen und dann bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat noch eine weitere Krystallisation von saurem Kaliumcarbonat erzielt werden.

Eigenschaften. Das saure Kaliumcarbonat bildet farblose, luftbeständige, wasserfreie, monokline Säulen, welche sich in 4 Thln. kalten Wassers mit schwach alkalischer Reaction lösen.

100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	
	19,61	23,23	26,91	30,57	34,15	37,92	41,35	45,24	Thle. $KHCO^3$.

In Alkohol löst sich das Salz im Verhältnisse von 1 : 1200. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt 2,158. Magnesiumsalze werden durch die wässerige Lösung des sauren Kaliumcarbonats, zum Unterschiede von dem neutralen Kaliumcarbonate, nicht gefällt. Beim Erhitzen des Salzes auf 100°, oder beim Kochen seiner wässerigen Lösung erleidet dasselbe allmälig eine Zersetzung in Kohlensäureanhydrid, Wasser und neutrales Salz:

$$2\,KHCO^3 = K^2CO^3 + H^2O + CO^2.$$

Diese Zersetzung findet sehr schnell statt, wenn das trockene saure Kaliumcarbonat auf 200° oder darüber erhitzt wird.

Beim Abdampfen und Krystallisirenlassen grösserer Mengen von Kaliumbicarbonatlösung scheiden sich bisweilen farblose, luftbeständige, monokline Krystalle von Kaliumsesquicarbonat: $K^2CO^3 + 2\,KHCO^3 + 3\,H^2O$, aus.

Anwendung. Das saure Kaliumcarbonat dient zur Darstellung des reinen Kaliumcarbonats und findet auch häufig an Stelle der letzteren Verwendung.

Prüfung. Das saure Kaliumcarbonat werde nur in trockenen, wohl ausgebildeten, durchsichtigen, an der Luft durchaus nicht feucht werdenden Krystallen angewendet.

Die Lösung des Salzes (1 : 10) ist auf Chlorkalium, Kaliumsulfat und Metalle in der unter *Kali carbonicum purum* zu besprechenden Weise zu prüfen. Das Präparat sei frei von diesen Verunreinigungen.

Kaliumcarbonat. Ein mehr als 4 bis 5 Proc. betragender Gehalt an Kaliumcarbonat kennzeichnet sich schon durch die feuchte Beschaffenheit, die das saure Kaliumcarbonat bei der Aufbewahrung an der Luft annehmen würde. Beträgt der Gehalt an Kaliumcarbonat mehr als 4 bis 5 Proc., so wird auch die wässerige, kalt bereitete Lösung des Salzes (1 : 5) durch Zusatz von Magnesiumsulfatlösung (1 : 4) getrübt. Diese Prüfungsmethode wird wesentlich verschärft, wenn man eine grössere Menge (etwa 10 g) des zu prüfenden, zuvor zerriebenen Salzes mit einem gleichen Gewichte kalten Wassers übergiesst, das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren einige Minuten stehen lässt und dann das Filtrat mit Magnesiumsulfatlösung (1 : 4) prüft. Bei einer derartigen Ausführung der Prüfung geht hauptsächlich das in Wasser leicht lösliche neutrale Kaliumcarbonat in Lösung.

Weitere Anhaltspunkte für die Reinheit des sauren Kaliumcarbonats liefert die Bestimmung des Glührückstandes (hierbei trete keine Schwärzung ein) und die

Ermittelung des Kohlensäuregehaltes. Ersterer beträgt in dem lufttrockenen Präparate 69 Proc., letzterer 44 Proc. Das zu prüfende Kaliumcarbonat werde zuvor zerrieben, zwischen Fliesspapier gepresst und 24 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Wägung des als Glührückstand verbleibenden Kaliumcarbonats (aus circa 1 g $KHCO^3$) ist sorgfältig zu vermeiden, dass dasselbe Feuchtigkeit anziehe. Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäureanhydrid ist nach der auf S. 424 angegebenen Weise auszuführen.

In dem Maasse, wie der Gehalt des sauren Kaliumcarbonats an neutralem Salze steigt, vermehrt sich die Menge des Glührückstandes und vermindert sich der Gehalt an Kohlensäureanhydrid, so z. B. bei einem Gehalte von:

	Glührückstand	CO^2-Gehalt
1 Proc. K^2CO^3	69,31 Proc.	43,878 Proc.
2 „ „	69,62 „	43,757 „
3 „ „	69,93 „	43,636 „
4 „ „	70,24 „	43,515 „
5 „ „	70,55 „	43,394 „

Reines $KHCO^3$ enthält 44 Proc. CO^2 und liefert 69 Proc. K^2CO^3. Löst man 1 g saures Kaliumcarbonat in 15 g kaltem Wasser und fügt der Lösung einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu, so tritt bei Anwesenheit von 1 Proc. K^2CO^3, oder weniger, keine Färbung ein; bei 2 Proc. K^2CO^3 ist eine schwache Rosafärbung zu beobachten.

Neutrales Kaliumcarbonat: K^2CO^3.

Moleculargewicht: 138.

(In 100 Thln., K: 56,53, C: 8,69, O: 34,78 oder K^2O: 68,12, CO^2: 31,88.)

Syn.: *Kali carbonicum*, *Kalium carbonicum*, *Cineres clavellati*, kohlensaures Kali, Pottasche, Dikaliumcarbonat, Kaliumcarbonat, neutrales kohlensaures Kalium.

Geschichtliches. Die Anwendung des Kaliumcarbonats in Gestalt von Pflanzenasche datirt schon aus den ältesten Zeiten. Die Darstellung desselben aus Weinstein beschreibt bereits Dioscorides und später eingehender Geber (8. Jahrhundert). Die Gewinnungsmethode aus Weinstein und Salpeter ist zuerst von Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts angewendet worden. Die Zusammensetzung des Salzes lehrte Black im Jahre 1755 kennen.

Vorkommen. Das Kaliumcarbonat bildet einen Hauptbestandtheil der Asche der Landpflanzen, besonders derjenigen der Holzgewächse.

Das Kaliumcarbonat befindet sich im Handel in verschiedenem Grade der Reinheit und unterscheidet man hiernach besonders rohes Kaliumcarbonat oder rohe Pottasche, gereinigtes Kaliumcarbonat oder gereinigte Pottasche und chemisch reines Kaliumcarbonat.

I. Rohes Kaliumcarbonat.

Syn.: *Kali carbonicum crudum*, *Cineres clavellati*, rohe Pottasche.

Darstellung. Die Gewinnung der rohen Pottasche ist je nach dem hierzu verwendeten Materiale eine verschiedene.

a) Aus Holzasche. Das Kaliumcarbonat, welches in der Asche der Landpflanzen enthalten ist, ist vor der Einäscherung derselben nicht als solches schon in den Pflanzen vorhanden, sondern wird erst hierbei gebildet aus den Kaliumsalzen organischer Säuren, welche bei dem Verbrennen jener Pflanzen Kaliumcarbonat liefern. Die Menge der Asche, welche die verschiedenen Pflanzen bei dem Einäschern liefern, ist eine sehr verschiedene. Sie schwankt zwischen 0,4 und 20 Proc. Ebenso ist auch die Menge des Kaliumcarbonats, welche in den einzelnen Aschen enthalten ist, eine sehr schwankende. Sie variirt zwischen 10 und 30 Proc. Ja sogar die verschiedenen Theile einer und derselben Pflanze, wie z. B. Zweige, Rinde, Stamm, Wurzel, liefern verschiedene Mengen an Pottasche.

Nach Höss liefern 1000 Theile:

Fichtenholz	3,4	Thle. Asche	und	0,45	Thle.	Pottasche
Buchenholz	5,8	„ „	„	1,27	„	„
Eschenholz	12,2	„ „	„	0,74	„	„
Eichenholz	13,5	„ „	„	1,50	„	„
Ulmenholz	25,5	„ „	„	3,90	„	„
Weidenholz	28,0	„ „	„	2,85	„	„
Rebholz	34,0	„ „	„	5,50	„	„
Farrnkraut	36,4	„ „	„	4,25	„	„
Wermuth	97,4	„ „	„	73,0	„	„
Erdrauch	219,0	„ „	„	79,9	„	„

Behufs Gewinnung der Pottasche aus Holzasche äschert man in holzreichen Gegenden, wie in Russland, Ungarn, Illyrien, Siebenbürgen, Amerika etc. Bäume und Sträucher besonders zu diesem Zwecke ein, laugt alsdann die Asche mit Wasser aus und dampft die Lauge, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln zur Trockne ein. Das auf diese Weise resultirende Product ist durch organische Substanzen mehr oder minder braun gefärbt und enthält ausser den die Pottasche verunreinigenden Salzen noch reichliche Mengen von Wasser. Um einestheils die noch vorhandenen organischen Substanzen zu zerstören, anderentheils das Wasser zu entfernen, wird die Pottasche stark geglüht — calcinirt. Diese Calcination wurde früher in Töpfen ausgeführt — Potten —, daher der Name Pottasche; jetzt geschieht dieselbe in Flammenöfen.

Je nach dem Gewinnungsorte derartiger Pottasche unterscheidet man russische, illyrische, amerikanische Pottasche etc.

b) Aus Schlempekohle. Nicht unbeträchtliche Mengen von Pottasche werden jetzt aus der Schlempe der Rübenmelasse, namentlich in dem nördlichen Frankreich, erzeugt. Die Rückstände der Spiritusfabrikation aus Melasse, die sogenannte Melasseschlempe, enthält reichliche Mengen von Kaliumsalzen, welche mit Vortheil auf Pottasche verarbeitet werden können. Zu diesem Behufe wird die Schlempe zur Trockne eingedampft und dann zunächst in Flammenöfen calcinirt. Die hierbei gewonnene Schlempeasche oder Schlempe-

kohle bildet eine braunschwarze, mehr oder minder poröse Masse, welche circa 30 bis 35 Proc. Kaliumcarbonat, 18 bis 20 Proc. Natriumcarbonat, 17 bis 22 Proc. Chlorkalium, 6 bis 8 Proc. schwefelsaure Salze und 25 Proc. unlösliche Substanzen enthält. Um aus derartiger Schlempekohle Pottasche (sogenannte Rübenasche) zu gewinnen, wird dieselbe mit Wasser ausgezogen und die Lauge, nach dem Absetzen, durch wiederholtes Eindampfen auf ein kleineres Volum und Erkaltenlassen von den beigemengten krystallisirbaren Salzen möglichst befreit. Die letzten Mutterlaugen werden schliesslich zur Trockne eingedampft und dann calcinirt.

c) Aus Wollschweiss. Der Schweiss der Schafwolle enthält eine beträchtliche Menge von Kalisalzen anorganischer und auch organischer Säuren, z. B. der Stearinsäure, der Oelsäure, der Palmitinsäure, der Benzoësäure etc., welche bei der Wollwäsche in Lösung gehen. Diese Waschwässer werden daher gesammelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in Gasretorten erhitzt, um die dabei entweichenden Gase nach entsprechender Reinigung als Leuchtgas zu verwenden. Der kohlige Rückstand, welcher circa 30 Proc. Kaliumcarbonat enthält, wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen möglichst von dem darin enthaltenen Chlorkalium und Kaliumsulfat befreit, schliesslich eingedampft und der Rückstand calcinirt.

d) Aus Chlorkalium. Mineralpottasche. Seit dem Jahre 1865 benutzt man zur Darstellung der Pottasche in ausgedehntem Maasse das Kaliumsulfat, welches man nach einem dem Leblanc'schen Sodabildungsprocesse (s. dort) nachgebildeten Verfahren in Kaliumcarbonat überführt. Als Ausgangsmaterial zu dieser Bereitungsweise dient das aus dem Carnallit gewonnene Chlorkalium. Dieses wird zunächst durch Einwirkung von Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt, letzteres alsdann mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle gemischt und durch Glühen in Flammenöfen in Kaliumcarbonat verwandelt. Die dabei stattfindenden Processe entsprechen denen der Bildung der Soda (s. dort). Die geglühte Masse wird ausgelaugt, die geklärte Lauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand schliesslich calcinirt.

Eigenschaften. Die rohe Pottasche findet sich im Handel in Gestalt von mehr oder minder festen und trockenen Stücken, oder als eine krümelige Masse von weisslicher, gewöhnlich bläulicher oder röthlicher Farbe — in Folge eines Gehaltes an Mangan- und Eisensalz. Die Menge von reinem Kaliumcarbonat, welche darin enthalten ist, ist je nach dem Materiale, aus welchem die Pottasche gewonnen wurde, und je nach dem Gehalte an hygroskopischer Feuchtigkeit eine sehr verschiedene. Ausser in Wasser unlöslichen Bestandtheilen, enthält die rohe Pottasche stets Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und andere Salze. Bisweilen enthält die rohe Pottasche auch etwas Kaliumhydroxyd. Nachstehende, dem Berichte von A. W. Hofmann über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts entnommene Zusammenstellung (H. Grüneberg) giebt ein Bild von dem verschiedenen Gehalte der im Handel vorkommenden Pottaschesorten:

Ursprung der Pottasche	Qualität	Kaliumcarbonat + Kaliumhydroxyd berechnet als Kaliumcarbonat	Natriumcarbonat	Kaliumsulfat	Chlorkalium	Analytiker
Amerikanische Pottasche	1	104,4	1,4	4,0	2,0	F. Mayer
„ „	2	71,2	8,2	16,1	3,6	Derselbe
„ Perlasche	—	71,3	2,3	14,3	3,6	Payen
Toskanische Pottasche .	—	74,1	3,0	13,4	0,9	Derselbe
Illyrische „	—	89,3	0,0	1,2	9,5	H. Grüneberg
Russische „	—	69,6	3,0	14,1	2,0	Payen
Siebenbürger „	—	81,2	6,8	6,4	0,6	H. Grüneberg
Ungarische Hausasche .	—	44,6	18,1	30,0	7,3	Derselbe
Galizische Pottasche . .	—	46,9	3,6	29,9	11,1	„
Raff. Schafschweissasche .	—	72,5	4,1	5,9	6,3	„
Französische Rübenasche	1	90,3	2,5	2,8	3,4	„
„ „	2	80,1	12,6	2,5	3,4	Dénimal
Deutsche Pottasche . . .	1	92,2	2,4	1,4	2,9	H. Grüneberg
„ „ . . .	2	84,9	8,2	2,8	3,5	Derselbe

Obige Zahlen beziehen sich auf von Wasser befreite Pottasche.

Beim Aufbewahren an der Luft zieht die Pottasche begierig Feuchtigkeit an; sie ist daher in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Prüfung. Die nach der *Pharm. germ.*, *Ed II.*, zur Verwendung kommende rohe Pottasche soll ein trockenes Pulver bilden, mit einem Minimalgehalte von 90 Proc. K^2CO^3. Dasselbe soll in der gleichen Gewichtsmenge Wasser nahezu vollständig löslich sein.

Ueber die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an kohlensaurem Kalium wird später die Rede sein. Um den Wassergehalt der Pottasche zu bestimmen, wäge man sich 10 g einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe, die von einer grösseren Menge der zerriebenen Pottasche zu nehmen ist, in einem Tiegel ab, und glühe dieselbe so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator und Wägen eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Der Gewichtsverlust entspricht der vorhanden gewesenen hygroskopischen Feuchtigkeit; der Glühverlust der angewendeten 10 g Pottasche betrage noch nicht 1 g.

Natriumverbindungen. Ein Körnchen der gleichmässig gemischten Pottasche veranlasse, wenn es am Platindrahte in eine nicht leuchtende Flamme gebracht wird, nur eine sehr vorübergehende Gelbfärbung. Eine etwaige quantitative Bestimmung des vorhandenen Natronsalzes würde in der unter Natrium angegebenen Weise (Trennung von Kalium) auszuführen sein.

Mit gleich viel Wasser übergossen, löse sich die Pottasche möglichst vollständig auf und liefere die Lösung beim ruhigen Stehen nur einen geringen

Bodensatz von unlöslichen Substanzen. Uebersättigt man die mit Wasser angerührte Pottasche mit Salzsäure, so erleide die filtrirte Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Veränderung. — Kupfer, Blei.

II. Gereinigtes Kaliumcarbonat.

Syn.: *Kali carbonicum depuratum*, *Kali carbonicum e cineribus clavellatis*, gereinigte Pottasche.

Darstellung. Um die rohe Pottasche von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien, übergiesse man in einem Topfe (am geeignetsten in einem mit seitlichen Oeffnungen versehenen Decantirtopfe) ein beliebiges Quantum guter Handelswaare mit der $1^1/_2$fachen Menge gewöhnlichen Wassers und rühre die Masse von Zeit zu Zeit mit einem blanken eisernen Spatel um, bis sie vollkommen gleichartig geworden ist und alle festen Stücke verschwunden sind.

Hierauf lasse man die Lauge 24 Stunden absetzen, ziehe die klare Lösung möglichst vollständig ab und bringe den Rückstand zum Abtropfen auf ein Colatorium von gebleichter Leinwand. Der hierbei verbliebene Rückstand enthält ausser den unlöslichen Bestandtheilen die grösste Menge des in der rohen Pottasche enthalten gewesenen Kaliumsulfats. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von gereinigtem Kaliumcarbonat werde filtrirt und alsdann in einem blanken eisernen Kessel, schliesslich unter stetem Rühren mit einem blanken eisernen Spatel, zur staubigen Trockne verdampft. Das trockene Salz ist dann sofort in die betreffenden, zuvor angewärmten, trockenen Gefässe einzufüllen.

Löst man das so erhaltene, einmal gereinigte Kaliumcarbonat nochmals in einem gleichen Gewichte Wassers auf, so erzielt man durch Eindampfen der abermals geklärten und filtrirten Lösung ein noch reineres Präparat — *Kalium carbonicum bisdepuratum.*

Eigenschaften. Das gereinigte Kaliumcarbonat sei ein weisses, trockenes, körniges Pulver, welches in gleich viel Wasser fast gänzlich löslich ist. Dasselbe enthalte nur geringe Mengen von Chlorkalium und Kaliumsulfat. Der Gehalt an K^2CO^3 betrage 92 bis 95 Proc.

Ueber die Bestimmung des Gehaltes an K^2CO^3 siehe unten, über die des Wassergehaltes vergleiche die unter *Kali carbonicum crudum* gemachten Angaben. In Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, werde das gereinigte Kaliumcarbonat auf Zusatz von Chlorbaryumlösung nur sehr wenig getrübt — schwefelsaure Salze —; Schwefelwasserstoff verändere die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung gar nicht — Metalle —; Silbernitrat trübe die mit Salpetersäure übersättigte Kaliumcarbonatlösung nur sehr wenig — Chlorkalium. Auf Natriumsalze werde die gereinigte Pottasche, wie oben unter *Kali carbon. crud.* erörtert ist, geprüft.

III. Reines Kaliumcarbonat: K^2CO^3.

Syn.: *Kali carbonicum purum*, *Kalium carbonicum purum*, *Kali carbonicum e tartaro*, *Sal tartari*, Weinsteinsalz.

Darstellung. Behufs Gewinnung des reinen Kaliumcarbonats kann man in verschiedener Weise verfahren:

a) Durch Krystallisation. Eine beliebige Menge gereinigter, oder besser zweimal gereinigter Pottasche (s. oben) werde in gleich viel destillirtem Wasser gelöst, die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit filtrirt und in einem blanken eisernen Kessel bis zur starken Salzhaut eingedampft. Lässt man jetzt die Flüssigkeit sich abkühlen, so scheiden sich zunächst die noch vorhandenen Verunreinigungen, wie Kaliumsulfat, Chlorkalium etc. ab. Trennt man nach einiger Zeit die klare Mutterlauge von jenen, meist in Krystallen ausgeschiedenen Verunreinigungen und setzt dieselbe alsdann in einem Topfe der Winterkälte aus, so scheidet sich das Kaliumcarbonat in langen, zugespitzten, monoklinen Säulen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser: $K^2CO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, ab. Die Krystalle des Kaliumcarbonats sind auf einem Verdrängungstrichter zu sammeln, mit wenig eiskaltem Wasser abzuspülen und durch Erhitzen in einer Porcellan- oder Silberschale von Krystallwasser zu befreien. Schon bei 100° verlieren die Krystalle $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in ein weisses, körniges, wasserfreies Pulver: K^2CO^3.

Aus der von den Krystallen abgeflossenen Mutterlauge können durch Eindampfen und erneutes starkes Abkühlen weitere Krystallisationen von Kaliumcarbonat erzielt werden.

b) Aus Weinstein. 2 Thle. fein gepulverten, gereinigten Weinsteins werden mit 1 Thle. fein gepulverten, gereinigten Kaliumnitrats innig gemischt und das Gemenge, nachdem es zuvor nochmals ausgetrocknet worden, alsdann in einem blanken eisernen Kessel zu einem kegelförmigen Haufen aufgeschüttet. Legt man sodann auf die Spitze des Haufens ein kleines Stück glühender Holzkohle, so verpufft die ganze Masse, indem die Entzündung langsam von oben nach unten vorschreitet. Ist die Verpuffung beendet, so glüht man die Masse noch einige Zeit, um kleine Mengen von unzersetzt gebliebenem Salpeter zu beseitigen. Gleichzeitig findet hierbei eine Entwickelung von Ammoniak statt, da einestheils bei der Verpuffung kleine Mengen von Ammoniaksalzen gebildet werden, anderentheils auch etwas Cyankalium und cyansaures Kalium entsteht, Salze, die bei dem weiteren Glühen ebenfalls unter Entwickelung von Ammoniak eine theilweise Zerlegung erleiden. Der geglühte Rückstand werde nach dem Erkalten in einem irdenen Topfe mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge destillirten Wassers extrahirt, die Lauge nach dem Absetzen filtrirt, in einer Porcellan- oder Silberschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand schliesslich schwach geglüht. Die nach dem Extrahiren mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Wassers zurückbleibende Kohle kann, nachdem der erste, das reine Kaliumcarbonat liefernde Auszug entfernt worden ist, noch weiter mit Wasser ausgewaschen werden und die so erhaltene zweite Lösung zur Darstellung eines etwas weniger reinen Präparates Verwendung finden. Das Eindampfen der Lösung des auf diese Weise gewonnenen reinen Kaliumcarbonats darf nicht in einem eisernen Kessel geschehen, da das in derselben noch vorhandene Cyankalium sonst die Bildung von Ferrocyankalium veranlasst, wogegen das Cyankalium, ebenso wie das cyansaure Kalium, beim Eindampfen und darauf folgenden Glühen in einem Porcellan- oder Silbergefässe vollständig unter Entwickelung von Ammoniak zerlegt wird:

KCN	$+$	$2H^2O$	$=$	NH^3	$+$	$KHCO^2$
Cyankalium		Wasser		Ammoniak		Ameisensaures Kalium

$2KCNO$	$+$	$4H^2O$	$=$	K^2CO^3	$+$	$(NH^4)^2CO^3$
Cyansaures Kalium		Wasser		Kohlensaures Kalium		Kohlensaures Ammonium

Das aus dem Cyankalium entstandene ameisensaure Kalium wird bei dem schliesslichen schwachen Glühen des Kaliumcarbonats in kohlensaures Salz verwandelt:

$2KHCO^2$	=	K^2CO^3	+	CO	+	H^2
Ameisensaures Kalium		Kalium-carbonat		Kohlen-oxyd		Wasserstoff

c) Aus saurem Kaliumoxalat: KHC^2O^4. Eine bequeme Darstellungsweise des reinen Kaliumcarbonats ist die aus dem leicht durch Umkrystallisation zu reinigenden sauren Kaliumoxalat. Dieses Salz ist jedoch zuvor in salpetersaurer Lösung mit Silbernitratlösung und Baryumnitratlösung auf die Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure zu prüfen. Behufs Umwandlung des sauren Kaliumoxalats in Kaliumcarbonat ist ersteres nur zu zerreiben und in einem eisernen oder silbernen Gefässe so lange zu glühen, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht:

$2KHC^2O^4$	=	K^2CO^3	+	2CO	+	CO^2	+	H^2O
Saures Kalium-oxalat		Kalium-carbonat		Kohlen-oxyd		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

Das auf diese Weise dargestellte Kaliumcarbonat ist meist durch etwas Kohle grau gefärbt, man hat es daher nochmals in Wasser zu lösen, die filtrirte Lösung alsdann in einer Porcellan- oder Silberschale abermals einzudampfen und den Rückstand schliesslich schwach zu glühen.

Das neutrale Kaliumoxalat: $K^2C^2O^4$, ist wegen seiner Beständigkeit in der Hitze zur Darstellung von Kaliumcarbonat wenig geeignet.

d) Aus saurem Kaliumcarbonat: $KHCO^3$. Am einfachsten lässt sich das reine Kaliumcarbonat aus dem im Handel in vollständiger Reinheit befindlichen sauren Kaliumcarbonat bereiten. Zu diesem Behufe erhitze man entweder das zerriebene trockene Salz in einem blanken eisernen oder silbernen Gefässe, bis das schon bei niederer Temperatur entweichende Wasser und das Kohlensäureanhydrid ausgetrieben ist, oder man löse das Salz in der doppelten Menge destillirten Wassers, koche die Lösung, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet, dampfe zur Trockne ein und glühe den Rückstand schwach:

$2KHCO^3$	=	K^2CO^3	+	CO^2	+	H^2O
Saures Kalium-carbonat (200)		Neutrales Kalium-carbonat (138)		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

Eigenschaften. Das reine Kaliumcarbonat ist ein blendend weisses, körniges, amorphes, wasserfreies Pulver, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und allmälig zerfliesst. Das specifische Gewicht der reinen Verbindung beträgt etwa 2,264. In gleich viel Wasser löst sich das Kaliumcarbonat zu einer vollkommen klaren, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren unter Aufbrausen Kohlensäureanhydrid entwickelt und in Erd- und Metallsalzlösungen Fällungen von kohlensauren oder basisch kohlensauren Verbindungen hervorruft. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 108,4 Thle. reines K^2CO^3 (Gerlach).

Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser

bei:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	89,4	106	112	114	117	121	127	133	140

90°	100°	135°
147	156	205,1 Thle. K^2CO^3.

In Alkohol ist das Salz unlöslich. In starker Glühhitze schmilzt das Kaliumcarbonat und verflüchtigt sich bei intensiver Weissgluth. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es in monoklinen Säulen mit $1^1/_2$ Molecülen Krystallwasser: $K^2CO^3 + 1^1/_2 H^2O$ (siehe oben).

Anwendung. Das rohe Kaliumcarbonat findet in der Seifen-, Glas-, Salpeter-, Blutlaugensalz-, Smalte-, Wasserglasfabrikation etc. Verwendung; das gereinigte und das reine Kaliumcarbonat dienen zur Darstellung von Kalilauge, von anderen Kaliumsalzen, als Medicament, als Reagens etc.

Prüfung. Das reine Kaliumcarbonat sei weiss und trocken; ein gewogenes Quantum verliere also beim Glühen kaum merklich an Gewicht. In gleichviel Wasser sei es klar und farblos löslich. Die *Pharm. germ.*, *Ed. II.*, verlangt ein Präparat mit einem Gehalte von mindestens 95 Proc. K^2CO^3.

Kaliumsilicat. Die wässerige Lösung von circa 5 g des Salzes werde mit Salzsäure sauer gemacht und in einer Platinschale oder einer gut glasirten Porcellanschale im Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft. Der Rückstand löse sich in salzsäurehaltigem Wasser vollkommen klar auf; die Anwesenheit von kieselsaurem Kalium würde sich durch Flocken abgeschiedener Kieselsäure anzeigen.

Die auf diese Weise gewonnene, auf etwa 50 Thle. verdünnte, klare salzsaure Lösung werde weiter folgendermaassen geprüft:

1) Ein Zusatz von Chlorbaryumlösung veranlasse auch nach längerer Zeit keine Trübung: schwefelsaures Salz.

2) Eine Probe dieser Lösung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt und hierauf mit Eisenvitriollösung überschichtet, zeige an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, selbst auch bei längerem Stehen, keine braune Zone: Salpeter.

3) Einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung dürfen keine Grün- oder Blaufärbung der Flüssigkeit veranlassen, bedingt durch die Bildung von Berlinerblau aus etwa vorhandenem Ferrocyankalium:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3[K^4Fe(CN)^6]} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{2Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe^4[Fe(CN)^6]^3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{12KCl}$$

4) Ein Zusatz von Ferrocyankaliumlösung färbe die salzsaure Lösung nicht blau, Rhodankaliumlösung nicht röthlich: Eisen.

5) Schwefelwasserstoff veranlasse beim Einleiten in die Lösung keine Veränderung: Metalle.

Ameisensaures Salz. Eine Probe des Kaliumcarbonats (1 g) erleide, nachdem sie mit Salzsäure neutralisirt worden, durch Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung keine weissliche Trübung: Ameisensäure:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H.COOH} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl^2} = \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl}$$

Eine andere Probe des zu prüfenden Kaliumcarbonats, zuvor mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, werde durch Silbernitratlösung nur erst nach einigen Minuten sehr schwach getrübt: Chlorkalium —; damit einige Zeit im Wasserbade erwärmt, werde jedoch keine Graufärbung, von reducirtem Silber herrührend, hervorgerufen: Ameisensäure. Die wässerige Kaliumcarbonatlösung (1 : 20) gebe auf Zusatz von Silbernitratlösung im Ueberschusse einen blass-

gelben Niederschlag (Ag^2CO^3), welcher bei gelindem Erwärmen nicht grau gefärbt wird.

Cyankalium. Die wässerige Lösung des Kaliumcarbonats werde zunächst mit etwas Eisenvitriollösung digerirt, dann etwas Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefügt; es trete keine Grün- oder Blaufärbung von gebildetem Berlinerblau ein (s. S. 253). Ueber die Prüfung auf Natriumsalze siehe bei *Kal. carb. crud.*, über die Bestimmung des Gehaltes an K^2CO^3 S. 565.

Liquor kalii carbonici.

Syn.: *Kalium carbonicum solutum.*

Darstellung. 11 Thle. reinen Kaliumcarbonats werden in 20 Thln. destillirten Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Erkalten und Filtriren bis zum specifischen Gewichte 1,330 bis 1,334 verdünnt. 3 Thle. dieser Lösung enthalten circa 1 Thl. K^2CO^3. Die Prüfung derselben ist entsprechend der des *Kali carbonic. pur.* auszuführen.

Specifisches Gewicht von Kaliumcarbonatlösung mit verschiedenem Gehalte an K^2CO^3, bei 15°. (Gerlach).

Procente an K^2CO^3	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an K^2CO^3	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an K^2CO^3	Specifisches Gewicht der Lösung
1	1,00914	19	1,18265	37	1,38279
2	1,01829	20	1,19286	38	1,39476
3	1,02743	21	1,20344	39	1,40673
4	1,03658	22	1,21402	40	1,41870
5	1,04572	23	1,22459	41	1,43104
6	1,05513	24	1,23517	42	1,44338
7	1,06454	25	1,24575	43	1,44573
8	1,07396	26	1,25681	44	1,46807
9	1,08337	27	1,26787	45	1,48041
10	1,09278	28	1,27893	46	1,49314
11	1,10258	29	1,28999	47	1,50588
12	1,11238	30	1,30105	48	1,51861
13	1,12219	31	1,31261	49	1,53135
14	1,13199	32	1,32417	50	1,54408
15	1,14179	33	1,33573	51	1,55728
16	1,15200	34	1,34729	52	1,57048
17	2,16222	35	1,35885		
18	1,17243	36	1,37082		

Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an K^2CO^3.

I. Gewichtsanalytisch. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes einer Pottasche an reinem Kaliumcarbonat geschieht durch Ermittelung des Gehaltes derselben an Kohlensäureanhydrid. Zu diesem Behufe benutzt man den auf Seite 424 beschriebenen Kohlensäurebestimmungsapparat. Da die Pottasche fast nie eine gleichartige Masse bildet, so ist es vor dem Abwägen der zur Prüfung bestimmten Menge erforderlich, ein grösseres Quantum derselben innig zu mengen und namentlich dabei die vorhandenen Stücke zu zerdrücken. Man wägt sich alsdann genau circa 1 g ab und bestimmt, wie Seite 424 erörtert, den Gehalt an Kohlensäureanhydrid. Aus der Gewichtsdifferenz lässt sich dann leicht die derselben entsprechende Menge K^2CO^3 nach dem Ansatze:

$$CO^2 : K^2CO^3 = \text{gefundene Differenz} : x$$

berechnen.

Angenommen, man habe zur Bestimmung angewendet 1,20 g Pottasche und habe bei der Bestimmung eine Gewichtsdifferenz von 0,35 g gefunden, so ergiebt sich der Gehalt an K^2CO^3 als 1,0977 oder 91,48 Proc.:

$$\underset{44}{CO^2} : \underset{138}{K^2CO^3} = 0,35 : x; \quad x = 1,0977.$$

$$1,2 : 1,0977 = 100 : x; \quad x = 91,48.$$

Da jedoch häufig, namentlich in den rohen Pottaschen, neben Kaliumcarbonat gleichzeitig auch noch Kaliumhydroxyd vorhanden ist, so kann selbstredend jene Bestimmungsmethode, da sie nur den Gehalt an K^2CO^3 angiebt und den an KOH, welcher technisch einen gleichen Wirkungswerth repräsentirt, vernachlässigt, nur annähernde Resultate liefern. Genauere Zahlen liefern die maassanalytischen Bestimmungsmethoden, vermöge deren es gelingt, die Gesammtalkalität zu ermitteln.

II. Maassanalytisch. Behufs maassanalytischer Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an K^2CO^3 ist eine Normalsäure: Normal-Salzsäure oder titrirte Schwefelsäure, und ein Normalalkali, Normal-Kalilauge oder titrirtes Barytwasser (s. S. 502 und 143) erforderlich. Man wäge sich von dem zuvor möglichst in grösserer Quantität gleichmässig gemischten Präparate, bei reiner Pottasche circa 5 g, bei gereinigter oder roher Pottasche circa 6 bis 10 g, in einem Tiegel genau ab. Diese Menge schütte man mittelst eines Trichters in einen 250 ccm (1/4 Liter) fassenden Kolben, spüle den Tiegel mit Wasser mehrmals nach, ebenso den zum Einschütten benutzten Trichter, löse das Salz durch Umschwenken auf und fülle alsdann den Kolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Nachdem man die Flüssigkeit durch Umschütteln gemischt, lasse man dieselbe, falls sie nicht klar sein sollte, absetzen, oder man filtrire einen Theil davon durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss ab. Auf diese Weise erhält man ein für mehrere Bestimmungen ausreichendes Quantum Lösung.

a) Titration mit titrirter Schwefelsäure und Barytwasser. Man messe sich von obiger Pottaschelösung mittelst einer Pipette 50 ccm ab, bringe dieselben in einen Kolben oder besser in eine Kochflasche (s. S. 131), füge etwas Lackmus- oder einige Tropfen Rosolsäurelösung (s. S. 144) und dann aus einer Bürette titrirte Schwefelsäure im Ueberschusse zu. Hierauf koche man die Mischung einige Minuten lang, um alles Kohlensäureanhydrid auszutreiben;

— die Mischung muss alsdann bei Anwendung von Lackmus noch zwiebelroth, bei Gebrauch von Rosolsäure farblos oder schwach gelblich gefärbt sein, anderenfalls ist noch mehr titrirte Schwefelsäure zuzusetzen. Nachdem sich die gekochte Flüssigkeit etwas abgekühlt hat, füge man aus der Barytwasserbürette (s. S. 144) so viel titrirten Barytwassers zu derselben, bis die im Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure neutralisirt ist, d. h. die Rothfärbung (Lackmus) eben in Rothviolett übergegangen, oder die farblose Flüssigkeit (Rosolsäure) sich eben durch die ganze Menge blassrosa gefärbt hat. Die Menge des zur Rücktitration verbrauchten Barytwassers entspricht dem Ueberschusse an titrirter Schwefelsäure, welcher nicht mehr zur Neutralisation der angewendeten 50 ccm Pottaschelösung erforderlich war, die Differenz der titrirten Schwefelsäure somit dem in jenen 50 ccm wirklich vorhandenen K^2CO^3.

Angenommen, es seien 4,525 g reine Pottasche abgewogen und zu 250 ccm gelöst worden, hiervon 50 ccm = 0,905 g Pottasche abgemessen, diese mit 20 ccm titrirter Schwefelsäure versetzt, alsdann gekocht und schliesslich zur Rücktitration 18 ccm titrirten Barytwassers erforderlich gewesen.

Die Schwefelsäure enthalte, wie S. 270 angenommen, im Cubikcentimeter 0,03802 g H^2SO^4, und 5,72 ccm Barytwasser entsprechen 1 ccm dieser Schwefelsäure. Zunächst sind die zur Rücktitration angewendeten 18 ccm Barytwasser auf Cubikcentimeter Schwefelsäure umzurechnen, dies geschieht nach dem Ansatze:

$$5{,}72 : 1 = 18 : x; \quad x = 3{,}146.$$

Jene 18 ccm Barytwasser entsprechen somit 3,146 ccm Schwefelsäure; diese Menge war daher überschüssig vorhanden, so dass zur Sättigung des in den 50 ccm Pottaschelösung vorhanden gewesenen Quantums K^2CO^3 nur

$$20 - 3{,}146 = 16{,}854 \text{ ccm titrirter Schwefelsäure}$$

verbraucht sind.

Da nun die Zersetzung des Kaliumcarbonats durch Schwefelsäure sich nach der Gleichung:

$$\underset{(138)}{K^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = K^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$

vollzieht, so sättigen 98 Thle. H^2SO^4 138 Thle. K^2CO^3, mithin die in 1 ccm titrirter Schwefelsäure vorhandene Menge H^2SO^4, nämlich 0,03802 g: 0,053538 g K^2CO^3:

$$98 : 138 = 0{,}03802 : x; \quad x = 0{,}053538.$$

Jedes Cubikcentimeter titrirter Schwefelsäure obigen Gehaltes entspricht somit 0,053538 g K^2CO^3. Es waren aber nach vorstehender Rechnung 16,854 ccm solcher Schwefelsäure zur Neutralisation von 50 ccm Pottaschelösung = 0,905 g Pottasche erforderlich, mithin müssen diese 50 ccm 16,854 × 0,053538 = 0,90233 g K^2CO^3 enthalten, oder die untersuchte Pottasche enthielt 99,7 Proc. K^2CO^3:

$$0{,}905 : 0{,}90233 = 100 : x; \quad x = 99{,}7.$$

Das in der rohen Pottasche enthaltene Aetzkali wird hierbei mit auf kohlensaures Salz berechnet. Soll das Aetzkali gesondert neben dem Kaliumcarbonat noch bestimmt werden, so kann dies in der unter Soda, für Aetznatron neben Natriumcarbonat, erörterten Weise geschehen.

An Stelle vorstehender Restbestimmungsmethode kann man auch eine directe Bestimmung des in der Pottasche enthaltenen K^2CO^3 ausführen, indem man jene 50 ccm Pottaschelösung, nachdem sie mit Lackmus- oder Rosolsäurelösung versetzt sind, zum Kochen erhitzt und zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise von der titrirten Schwefelsäure bis zur Sättigung zufliessen lässt. Es muss jedoch hierbei die Flüssigkeit immer im Kochen erhalten wer-

den, weil anderenfalls die sich entwickelnde Kohlensäure ebenfalls verändernd auf die als Indicator zugesetzte Lackmus- oder Rosolsäurelösung einwirkt.

Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter titrirter Schwefelsäure lässt sich dann unmittelbar, wie oben erörtert, die Menge des K^2CO^3 berechnen, welche in den angewendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten war.

Noch einfacher gestaltet sich die directe Titration, wenn als Indicator eine alkoholische Lösung (1 : 200) von Dimethylamidoazobenzol[1]) angewendet wird, ein Indicator, welcher durch die freigemachte Kohlensäure in der Färbung nicht beeinträchtigt wird. Die Endreaction macht sich hierbei durch einen scharfen Uebergang von Citronengelb in Nelkenroth bemerkbar. Eine Erwärmung der zu titrirenden Pottaschelösung ist bei Anwendung von Dimethylamidoazobenzol nicht erforderlich.

b) Titration mit Normal-Salzsäure und Normal-Kalilauge. Man messe sich von obiger Pottaschelösung mittelst einer Pipette 50 ccm ab, bringe dieselben in eine Kochflasche, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) und dann aus einer Bürette Normal-Salzsäure im Ueberschusse zu. Hierauf koche man die Mischung einige Minuten lang, um alles Kohlensäureanhydrid auszutreiben; die Mischung muss alsdann noch farblos sein, anderenfalls ist noch mehr Normal-Salzsäure zuzusetzen. Nachdem sich die gekochte Flüssigkeit etwas abgekühlt hat, füge man unter Umschwenken so viel Normal-Kalilauge zu, bis die Mischung eine bleibende Rosafärbung angenommen hat. Die Menge der zur Rücktitration verbrauchten Normal-Kalilauge entspricht dem Ueberschusse an Normal-Salzsäure, welcher zur Neutralisation der angewendeten 50 ccm Pottaschelösung nicht mehr erforderlich war, die Differenz der Normal-Salzsäure, somit der Menge K^2CO^3, welche in jenen 50 ccm wirklich vorhanden ist. Da 1 ccm Normal-Kalilauge 1 ccm Normal-Salzsäure sättigt (vergl. S. 271), so ergiebt sich obige Differenz der Normal-Salzsäure unmittelbar durch Subtraction. Diese Differenz multiplicirt mit 0,069 ergiebt dann die Menge K^2CO^3, welche in den zur Titration verwendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten ist, da 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl, 0,069 g K^2CO^3 sättigt:

$$\underset{138}{K^2CO^3} + \underset{73}{2\,HCl} = 2\,KCl + CO^2 + H^2O$$

$$73 : 138 = 0{,}0365 : x; \quad x = 0{,}069.$$

Angenommen, es seien 4,525 g reine Pottasche abgewogen und zu 250 ccm gelöst worden, hiervon seien 50 ccm = 0,905 Pottasche abgemessen, diese mit 20 ccm Normal-Salzsäure versetzt, die Mischung alsdann gekocht und schliesslich zur Rücktitration 6,9 ccm Normal-Kalilauge erforderlich gewesen.

Nach obigen Erörterungen würden somit 20 — 6,9 = 13,1 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung jener 50 ccm Pottaschelösung verbraucht sein. Da 1 ccm Normal-Salzsäure 0,069 g K^2CO^3 sättigt, so würden die 50 ccm Pottaschelösung (= 0,905 Pottasche) enthalten 13,1 × 0,069 = 0,9039 g K^2CO^3, oder die untersuchte Pottasche enthielt 99,8 Proc. K^2CO^3:

$$0{,}905 : 0{,}9039 = 100 : x; \quad x = 99{,}8.$$

---

[1]) Zur Darstellung des Dimethylamidoazobenzols: $C^6H^5—N{=}N—C^6H^4N(CH^3)^2$, löse man 9,3 Thle. Anilin in 30 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl und trage in die mit Wasser verdünnte, gut abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 7 Thln. Natriumnitrit in Wasser ein. Die so erhaltene Flüssigkeit giesse man nach kurzer Zeit in eine Lösung von 12 Thln. Dimethylanilin in 15 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl ein, lasse kurze Zeit stehen und füge alsdann so viel Natriumacetat zu (etwa 30 Thle.), bis die Mischung deutlich nach Essigsäure riecht. Die sich abscheidenden Krystalle sind zu sammeln und einmal aus Alkohol umzukrystallisiren.

Unter Anwendung von **Dimethylamidoazobenzol** kann die Titration auch mit Normal-Salzsäure, und zwar ohne Anwendung von Wärme, direct ausgeführt werden (vergl. oben). Zu diesem Zwecke versetze man 50 ccm obiger Pottaschelösung mit 5 Tropfen alkoholischer Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) und lasse unter Umschwenken so viel Normal-Salzsäure zufliessen, bis die Färbung aus Citronengelb in Nelkenroth übergegangen ist. Da nach obigen Erörterungen 1 ccm Normal-Salzsäure 0,069 g K^2CO^3 entspricht, so ist hiermit nur die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure zu multipliciren, um zu ermitteln, wie viel K^2CO^3 in den angewendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten ist.

Saures Natriumcarbonat: $NaHCO^3$.

Moleculargewicht: 84.

(In 100 Thln., Na: 27,38, H: 1,19, C: 14,29, O: 57,14 oder Na^2O: 36,90, H^2O: 10,71, CO^2: 52,39.)

Syn.: *Natrum bicarbonicum*, *Natrium bicarbonicum*, *Natrum carbonicum acidulum*, doppeltkohlensaures Natron, Natriumbicarbonat, Mononatriumcarbonat, Saures kohlensaures Natrium.

Geschichtliches. Das saure Natriumcarbonat ist zuerst von **Valentin Rose** im Jahre 1801 dargestellt worden.

Vorkommen. Das Salz findet sich in manchen kohlensäurereichen Mineralwässern, so z. B. in denen von Bilin, Ems, Vichy etc.

Darstellung. Das saure Natriumcarbonat wurde früher durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat dargestellt, wobei es sich seiner geringen Löslichkeit wegen als ein krystallinisches Pulver ausscheidet:

$$Na^2CO^3 + H^2O + CO^2 = 2NaHCO^3$$

Na^2CO^3	+	H^2O	+	CO^2	=	$2NaHCO^3$
Natrium-carbonat		Wasser		Kohlensäure-anhydrid		Saures Natrium-carbonat

Jetzt wird das Salz durch Ueberleiten von Kohlensäureanhydrid über ein Gemisch aus 4 Thln. verwitterten und 1 Thle. krystallisirten Natriumcarbonats, welches man auf flachen Schalen in Kammern ausbreitet, dargestellt. Es bildet sich dabei zunächst Natriumsesquicarbonat, welches alsdann durch weitere Einwirkung des Kohlensäureanhydrids in saures kohlensaures Salz verwandelt wird:

$2Na^2CO^3$	+	CO^2	+	H^2O	=	$(Na^2CO^3 + 2NaHCO^3)$
Natrium-carbonat		Kohlensäure-anhydrid		Wasser		Natriumsesquicarbonat

$[Na^2CO^3 + 2NaHCO^3]$	+	CO^2	+	H^2O	=	$4NaHCO^3$
Natriumsesquicarbonat		Kohlensäure-anhydrid		Wasser		Saures Natrium-carbonat

Das so gewonnene saure Natriumcarbonat wird bei möglichst niederer Temperatur (30°), meist in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

Als Zwischenproduct wird das saure Natriumcarbonat bei dem Ammoniaksodabereitungsprocesse (s. dort) gewonnen. Dieses Salz ist jedoch zu arznei-

lichen Zwecken nicht direct verwendbar, da es Ammoniumcarbonat enthält, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Da jedoch anzunehmen ist, dass sich letztere Verunreinigung auf anderem Wege entfernen lassen wird, so dürfte dieses Bicarbonat in absehbarer Zeit wohl ausschliesslich das Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem saurem Natriumcarbonat bilden.

Ein Theil des englischen Natriumbicarbonats wird auch in der Weise bereitet, dass die Verbindung $Na^2CO^3 + H^2O$ (ausgesoggte und getrocknete Soda) oder an deren Stelle auch calcinirte Soda, in langsam rotirenden Trommeln, mit feuchtem Kohlensäureanhydrid, welches man in geeigneter Weise einleitet, behandelt wird.

Eigenschaften. Das saure Natriumcarbonat krystallisirt in kleinen monoklinen Tafeln, welche meist zu Krusten vereinigt sind. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt bei 16° 2,22. Das saure Natriumcarbonat ist im krystallisirten Zustande luftbeständig. Es besitzt einen milden, schwach alkalischen Geschmack. Curcumafarbstoff wird von dem reinen Salze nicht verändert, geröthetes Lackmuspapier dagegen gebläut, Veilchensaft grün gefärbt. Phenolphtaleïn färbt die vorsichtig bereitete wässerige Lösung (vergl. Prüfung) des Natriumbicarbonats nicht.

In feuchter Luft erleiden auch die Krystalle des sauren Natriumcarbonats eine Veränderung, indem sie undurchsichtig werden und in Folge der Bildung von Natriumsesquicarbonat stärkere alkalische Reaction annehmen. Im gepulverten Zustande geht das Salz allmälig, namentlich, wenn es in dünner Schicht der Luft ausgesetzt ist, in Natriumsesquicarbonat über.

Löst man das saure Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf, so verliert es dabei schon, namentlich wenn die Mischung stark geschüttelt wird, etwas Kohlensäure. Der Verlust hieran und die dadurch bedingte Bildung von Natriumsesquicarbonat ist um so grösser, je höher die Temperatur ist. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es sich im Verhältniss von 1 : 11 zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Durch Wasser über 70° wird das Salz zersetzt, indem Kohlensäureanhydrid entweicht und zunächst Natriumsesquicarbonat: $Na^2CO^3 + 2NaHCO^3$, gebildet wird.

Nach Dibbits lösen 100 Thle. Wasser von:

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	
6,9	7,45	8,14	8,85	9,60	10,35	11,1	12,7	14,45	Thle. $NaHCO^3$

In seinem Verhalten ähnelt das saure Natriumcarbonat dem entsprechenden Kaliumsalze. Dampft man die Lösung des Salzes rasch ein, so scheidet sich beim Erkalten Natriumsesquicarbonat:

$$Na^2CO^3 + 2NaHCO^3 + 3H^2O,$$

in monoklinen Säulen aus. Dieses Salz setzt sich auch aus den sogenannten Natronseen ab, und wird als Trona- und Uraosoda in den Handel gebracht.

Anwendung. Das Natriumbicarbonat findet besonders zu arzneilichen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Das saure Natriumcarbonat werde nur in Gestalt von krystallinischen Stücken oder Krusten, welche zum arzneilichen Gebrauche zu einem feinen Pulver zu zerreiben sind, angewendet. Es besitze einen milden salzigen, kaum alkalischen Geschmack. Die wässerige Lösung desselben (1 : 15) werde durch Schwefelwasserstoff weder unmittelbar, noch nach vorhergegangener Uebersättigung mit Salzsäure verändert: Metalle. Je eine Probe der wässerigen Lösung des zu prüfenden sauren Natriumcarbonats werde, nachdem sie durch Zusatz von Salpetersäure sauer gemacht ist, durch Silbernitratlösung: Chlormetalle — und durch Baryumnitratlösung: schwefelsaures Salz — gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt.

Natriumcarbonat. Das saure Natriumcarbonat des Handels enthält häufig beträchtliche Mengen von neutralem Natriumcarbonat, eine Beimengung, welche dem Salze einen unangenehmen, alkalischen Geschmack und eine stark alkalische Reaction verleiht. Da kleine Mengen von Na^2CO^3 stets in dem käuflichen Salze vorhanden sind, so ist davon ein Gehalt von 1 bis 2 Proc. zu gestatten. Die Anwesenheit grösserer Mengen als 1 bis 2 Proc. Natriumcarbonat sind in dem sauren Natriumcarbonat in folgender Weise zu erkennen:

1) Man rühre einige Gramm des fein zerriebenen Präparates mit der vier- bis fünffachen Menge kalten Wassers an, filtrire die hauptsächlich das leichter lösliche Natriumcarbonat enthaltende Lösung ab, und versetze sie mit einem gleichen Volum Magnesiumsulfatlösung (1 : 4). Es mache sich keine Trübung von Magnesiumcarbonat bemerkbar.

2) Eine Lösung von 2 g saurem Natriumcarbonat in 30 g kalten Wassers, welche ohne starkes Schütteln zu bereiten ist (um ein Entweichen von Kohlensäure zu verhindern), werde unter Umrühren in 6,5 g einer im Verhältnisse von 1 : 20 bereiteten Quecksilberchloridlösung gegossen: es trete nach Verlauf von 3 Minuten nur eine schwache weissliche Trübung ein. Das frühere Eintreten einer Roth- oder Braunrothfärbung würde auf die Anwesenheit von mehr als 2 Proc. neutralen Natriumcarbonats hinweisen.

Bringt man eine Lösung von saurem Natriumcarbonat mit Quecksilberchloridlösung in dem Verhältnisse von 2 : 1 ihrer Moleculargewichte zusammen, so wird rothes krystallinisches Quecksilberdioxychlorid: $HgCl^2 + 2HgO$, gefällt, stehen beide Verbindungen in dem Molecularverhältnisse von 3 : 1, so ist der gebildete Niederschlag noch reicher an Quecksilberoxyd. Ist das Molecularverhältniss zwischen $NaHCO^3$ und $HgCl^2$ wie 12 : 1, so scheidet sich ein Gemisch aus Quecksilberdioxychlorid: $HgCl^2 + 2HgO$, und Quecksilbertetraoxychlorid: $HgCl^2 + 4HgO$, aus, welches bei längerem Stehen der Flüssigkeit ganz in letztere Verbindung übergeht. Wird jedoch die Quecksilberchloridlösung mit einem grossen Ueberschusse von saurem Natriumcarbonat (1 Mol. $HgCl^2$ mit 18 bis 20 Mol. $NaHCO^3$) zusammengebracht, so entsteht bei angemessener Verdünnung zunächst kein Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, sondern es bleibt letzteres als Trioxychlorid: $HgCl^2 + 3HgO$, in Lösung. In Folge dessen bleibt die Flüssigkeit entweder klar oder es zeigt sich in derselben nur eine schwache weissliche Trübung. Erst nach Verlauf von einigen Minuten tritt eine Rothfärbung der Mischung von ausgeschiedenem Quecksilberoxychlorid ein, und zwar geschieht dies um so früher, je mehr das angewendete saure Natriumcarbonat an neutralem Salze: Na^2CO^3, enthält. Die Form und Farbe des ausgeschiedenen Quecksilberoxychlorids, ebenso die Zusammensetzung desselben, ist je nach der Menge des vorhandenen Na^2CO^3 eine sehr verschiedene (Gemenge

von $HgCl^2 + 2HgO$ mit $HgCl^2 + 4HgO$). Nach den Versuchen von E. Biltz enthält das zu prüfende saure Natriumcarbonat höchstens 4 Proc. Na^2CO^3, wenn das Gemisch aus 30 g der Lösung desselben (s. oben) mit 5 g Quecksilberchloridlösung (1:20) nach Verlauf von 3 Minuten noch keine rothe Ausscheidung, sondern nur eine weissliche Trübung zeigt. Es sind höchstens 3 Proc. Na^2CO^3 vorhanden, wenn die gleiche Erscheinung in einer Mischung aus 30 g Natronlösung und 6 g Quecksilberlösung erst nach 3 Minuten zu beobachten ist; höchstens 2 Proc. Na^2CO^3, wenn unter den gleichen Bedingungen 30 g Natronlösung mit $6\frac{1}{2}$ g Quecksilberlösung zusammengebracht werden können, und höchstens 1 Proc. Na^2CO^3 bei Anwendung von 30 g Natronlösung und 7 g Quecksilberlösung.

Natriumcarbonat fällt aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberoxychlorid, während zunächst die abgespaltene Kohlensäure als Natriumbicarbonat gebunden bleibt. Bei Anwendung gleicher Molecüle Na^2CO^3 und $HgCl^2$ entsteht anfangs ein röthlich-brauner, rasch dunkler werdender, amorpher Niederschlag, welcher sich schwer absetzt. Bei Anwendung eines Molecularverhältnisses von $12 Na^2CO^3$ auf $1 HgCl^2$ entsteht ein lebhaft ziegelrother Niederschlag von Quecksilbertrioxychlorid: $HgCl^2 + 3HgO$. Fügt man dagegen Quecksilberchloridlösung zu einer Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich anfangs nur gelbes Quecksilberoxyd aus, die Bildung von Quecksilberoxychloriden erfolgt erst dann, sobald das bei der Wechselwirkung gebildete Natriumbicarbonat Oxychlorid aus dem weiter zugefügten Quecksilberchlorid zu bilden vermag.

3) Eine unter obigen Vorsichtsmaassregeln bereitete Auflösung von 2 g reinem Natriumbicarbonat in 30 g Wasser bleibt auf Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) ungefärbt. Bei Gegenwart von 1 Proc. Na^2CO^3 erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte farblos, im auffallenden Lichte schwach röthlich gefärbt; bei einem Gehalte von 2 Proc. Na^2CO^3 erscheint die Mischung geröthet. Die Rothfärbung wird mit wachsendem Gehalte an Na^2CO^3 intensiver.

4) Ist das zu prüfende Natriumbicarbonat frei von Chloriden, Sulfaten und anderen fremden Salzen, so kann die Menge des vorhandenen Natriumcarbonats auch durch Ermittelung des Glührückstandes (aus etwa 1 g $NaHCO^3$) und des Kohlensäuregehaltes bestimmt werden. Das in dieser Weise zu prüfende Natriumbicarbonat werde zuvor zerrieben und 24 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Bestimmung des Gehaltes an CO^2 werde in der auf S. 424 angegebenen Weise ausgeführt.

	Glührückstand	CO^2-Gehalt
Reines $NaHCO^3$	63,10	52,39
1 Proc. Na^2CO^3	63,46	52,27
2 „ „	63,83	52,14
3 „ „	64,20	52,05
4 „ „	64,57	51,95
5 „ „	64,94	51,83

Ammoniumcarbonat. Beim Glühen von 1 bis 2 g Natriumbicarbonat in einem Reagensglase mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar, ebensowenig rufe Quecksilberchloridlösung (1 : 20) in der Lösung des Natriumbicarbonats (1 : 15) einen weissen, flockigen Niederschlag hervor.

Natriumthiosulfat. a) 1 bis 2 g Natriumbicarbonat mit 10 bis 20 g Wasser angerührt und mit etwas verdünntem Stärkekleister versetzt, werden auf Zusatz von einem Tropfen Zehntel-Normaljodlösung sofort dauernd blau gefärbt. b) 1 bis 2 g Natriumbicarbonat mit verdünnter reiner Schwefelsäure im Ueberschuss und hierauf mit einigen Körnchen reinen, schwefelfreien Zinks ver-

setzt, veranlasse keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff (an der Schwärzung von Bleipapier zu erkennen).

Reinigung und Aufbewahrung des Natriumbicarbonats. Das käufliche Natriumbicarbonat lässt sich durch wiederholtes Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers leicht vom beigemengten Natriumcarbonat befreien. Das gut abgetropfte Salz werde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in Flaschen aufbewahrt, die mit trockenem Kohlensäureanhydrid gefüllt sind.

Neutrales Natriumcarbonat: $Na^2CO^3 + 10H^2O$.

Moleculargewicht: 286.

(In 100 Thln., Na: 16,08, C: 4,19, O: 16,79, H^2O: 62,94 oder Na^2O: 21,68, CO^2: 15,38, H^2O: 62,94.)

Syn.: *Natrum carbonicum*, *Natrium carbonicum*, *Sal sodae*, einfach kohlensaures Natron, neutrales kohlensaures Natrium, Soda, Natriumcarbonat, Dinatriumcarbonat.

Geschichtliches. Die Soda scheint schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu sein, jedoch wurde sie bis zum vorigen Jahrhundert als nicht verschieden von der Pottasche betrachtet. Unter dem *Nitrum* der Alten dürfte wohl nur Soda zu verstehen sein. Durch die Untersuchungen von Duhamel (1736) und Marggraf (1759) wurde zunächst der Nachweis der Verschiedenheit von Soda und Pottasche geliefert. Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts geschah die Gewinnung der Soda nur aus der Asche der Strand- und Seepflanzen; erst zur Zeit der Continentalsperre wurde durch Nicolas Leblanc (1794) die künstliche Darstellung derselben durch Kochsalz eingeführt. Neben dem Verfahren von Leblanc findet gegenwärtig das, besonders von Solvay vervollkommnete „Ammoniaksodabereitungsverfahren" technische Verwendung.

Vorkommen. Das Natriumcarbonat findet sich in der Asche aller Pflanzen, besonders der Strand- und Seepflanzen, sowie in aller derjenigen, welche auf stark kochsalzhaltigem Boden gewachsen sind. Während in der Asche der Binnenlandpflanzen die Kaliumsalze überwiegen, treten in der der Seepflanzen die Natriumverbindungen in den Vordergrund. Im gelösten Zustande findet sich das Natriumcarbonat in vielen Mineralquellen, so z. B. in denen von Carlsbad, Vichy, Ems und Bilin. Als Natriumsesquicarbonat kommt das Natriumcarbonat in vielen Seen, den sogenannten Natronseen vor, z. B. in Ungarn, in Aegypten, in Arabien, in den Ebenen des Schwarzen und Kaspischen Meeres, in Südamerika etc. Verdunsten derartige Natronseen, so scheidet sich Natriumsesquicarbonat in fester Gestalt ab, oder es wittert in der Nähe derselben aus dem Boden aus (Trona-, Uraosoda).

Darstellung. Die Gewinnung des rohen Natriumcarbonats ist nur eine fabrikmässige, und zwar ist das dabei zu Grunde gelegte Verfahren ein verschiedenes, je nach dem Materiale, welches dabei Verwendung findet.

1) **Natürliche Soda.** Von den natürlichen, im Wesentlichen aus Natriumsesquicarbonat: $Na^2CO^3 + 2\,NaHCO^3 + 3\,H^2O$, bestehenden Sodasorten, welche sich beim Austrocknen der Natronseen oder durch Auswitterung abscheiden, befinden sich vornehmlich zwei im Handel, nämlich die in Aegypten gewonnene Tronasoda, und die in Südamerika (Columbien) erzeugte Uraosoda. Kleinere Mengen von natürlicher Soda werden aus Ungarn unter dem Namen Szek oder Szekso in den Handel gebracht.

2) **Soda aus Natronpflanzen.** Der Gehalt der Asche der See- und Strandpflanzen an Natriumcarbonat ist ein verschiedener; er schwankt zwischen 5 und 30 Proc. Es sind dies Pflanzen, welche besonders den Gattungen: *Salsola, Salicornia, Atriplex, Statice, Chenopodium, Fucus* etc. angehören. Je nach der Art der Pflanzen, aus denen diese Aschen gewonnen werden, haben dieselben eine verschiedene Zusammensetzung und je nach dem Orte ihrer Gewinnung auch verschiedene Namen. So bezeichnet man die in Spanien besonders aus *Salsola soda* erhaltene Asche, ebenso wie die daraus gewonnene Soda als Barilla oder auch nach den Ausfuhrhäfen als Soda von Alicante, Malaga etc.; die in Südfrankreich aus Salicorniaarten erzeugte als Salicor- oder Blanquettesoda; die aus Fucusarten bereitete als Kelp- (Schottland) und Varecsoda (Normandie).

3) **Soda aus Kochsalz nach Leblanc.** Nach diesem Verfahren, welches bis vor Kurzem die grössten Sodamengen des Handels lieferte, wird zunächst Chlornatrium durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt, und dieses dann durch Glühen mit Calciumcarbonat und Kohle in Natriumcarbonat verwandelt.

Ueber die Gewinnung des Natriumsulfats aus Chlornatrium siehe unter *Acid. hydrochlorat. crud.* (S. 222). 100 Thle. des aus Kochsalz erzeugten wasserfreien Natriumsulfats (Sulfats) werden mit 100 Thln. zerkleinerten Kalksteins (Calciumcarbonat), und 50 bis 60 Thln. zerkleinerter Steinkohle gemischt, und das Gemisch in Flammenöfen (flachen Herden, die direct von der Flamme bestrichen werden), oder in neuerer Zeit in rotirenden Sodaöfen (drehbaren eisernen, mit einer Ausfütterung von feuerfesten Steinen versehenen Cylindern, in welche die Flamme durch die Axe des Cylinders eintritt) geglüht. Unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd entsteht hierbei eine weiche Masse, welche neben Natriumcarbonat, Calciumoxyd und Schwefelcalcium enthält. Der hierbei stattfindende Process verläuft in der Weise, dass zunächst das Natriumsulfat durch die Kohle zu Schwefelnatrium reducirt wird:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Kohle}}{2\,C} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na^2S} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2}$$

und das auf diese Weise gebildete Schwefelnatrium sich dann mit dem vorhandenen Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium umsetzt:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na^2S} + \underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO^3} = \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na^2CO^3} + \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS}$$

Namentlich gegen Ende der Sodabildung nach dem Leblanc'schen Verfahren vollzieht sich noch ein secundärer Process, indem eine Reduction des überschüssig zugesetzten Calciumcarbonats durch Kohle stattfindet:

$$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO^3} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO}$$

Die Beendigung des Sodabildungsprocesses giebt sich durch die Consistenz und die gleichmässige Beschaffenheit der Schmelze zu erkennen.

Wird die auf diese Weise erzeugte graue oder röthlich gefärbte Sodaschmelze, die nach dem Erkalten eine harte, mehr oder minder poröse Masse bildet, mit Wasser ausgelaugt, so geht das gebildete Natriumcarbonat in Lösung, während zunächst ein Gemisch aus Calciumoxyd und Schwefelcalcium[1]) — Sodarückstände — ungelöst zurückbleibt. Ein Theil dieses Calciumoxydes veranlasst beim Auslaugen, indem es im Verein mit Wasser auf das gelöste Natriumcarbonat einwirkt, die Bildung von Aetznatron, welches sich der Sodalauge beimengt:

Na^2CO^3	$+$	CaO	$+$	H^2O	$=$	$2NaOH$	$+$	$CaCO^3$
Natrium-carbonat		Calciumoxyd		Wasser		Natrium-hydroxyd		Calcium-carbonat

Ein kleiner Theil des bei dem Sodabildungsprocesse erzeugten Schwefelcalciums bewirkt bei dem Auslaugen der Sodaschmelze die Bildung einiger secundären Producte, so namentlich von Schwefelnatrium und von Schwefeleisen, welche in Gestalt einer löslichen Doppelverbindung der Sodalauge eine grünlich-bräunliche Farbe verleihen.

Bei dem Auslaugen der zerkleinerten Sodaschmelze ist man darauf bedacht, mit möglichst wenig Wasser eine möglichst vollständige Extraction zu erzielen. Zu diesem Behufe bringt man die auflösende Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen der auszulaugenden Masse in Berührung, und zwar derartig, dass man die frische, auszulaugende Sodaschmelze zunächst mit fast gesättigter Lösung, dann mit verdünnterer Lösung, und schliesslich mit reinem Wasser behandelt.

Die Concentration der durch Absetzen geklärten Sodalauge geschieht in eisernen Pfannen, die entweder von unten oder von oben, durch oberschlächtiges, meist aus den Sodaöfen austretendes Feuer, geheizt werden. In dem Maasse, wie sich die Lauge durch Verdampfen vermindert, lässt man neue Mengen derselben nachfliessen. Bei genügender Concentration der Lauge scheidet sich Natriumcarbonat: $Na^2CO^3 + H^2O$, aus. Dasselbe wird von Zeit zu Zeit aus den Pfannen herausgezogen — ausgesoggt — und entweder durch Calciniren im Flammenofen vollständig von Wasser befreit — calcinirte Soda — oder nochmals gelöst, und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natriumcarbonat mit 10 Mol. Krystallwasser ab: $Na^2CO^3 + 10H^2O$ — krystallisirte Soda.

Die nach wiederholtem Aussoggen der Rohsodalaugen schliesslich zurückbleibende Mutterlauge, welche von Schwefeleisen-Schwefelnatrium roth gefärbt ist, die sogenannte Rothlauge, dient meist zur Herstellung von Aetznatron. Zu diesem Behufe dampft man die Rothlauge in gusseisernen Kesseln zur Trockne ein, wobei unter lebhaftem Schäumen eine Zersetzung des ebenfalls in der Lauge enthaltenen Ferrocyannatriums und Cyannatriums eintritt, indem Ammoniak entweicht und Eisenoxyd und graphitartige Kohle abgeschieden werden.

Ist das Schäumen beendet, so erhitzt man die schliesslich bei dem Eindampfen zurückbleibende Salzmasse bis zum rothglühenden Flusse, und bläst mittelst eines eisernen Rohres so lange Luft in die geschmolzene Masse ein, bis alles Schwefelnatrium in Natriumsulfat verwandelt ist. Hierauf wird die geschmolzene Masse einige Stunden der Ruhe überlassen, um auf diese Weise eine Ablagerung des Eisenoxyds und des Natriumsulfats am Boden des Kessels

---

[1]) Vielleicht zum Theil auch eine Verbindung von beiden: Calciumoxysulfid.

zu bewirken. Hat sich die Schmelze geklärt, so wird sie schliesslich von dem Bodensatze abgeschöpft.

Die in der Rothlauge befindlichen Verunreinigungen können auch durch Zusatz von Natronsalpeter zerstört werden Weit häufiger wird die Rohlauge erst dann zur Trockne verdampft, nachdem sie zuvor durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid (durch Coaksfeuerung erzeugt) carbonisirt ist. Hierdurch wird das Natriumhydroxyd und auch das Schwefelnatrium (unter Schwefelwasserstoffentwickelung) in Natriumcarbonat verwandelt, sowie Aluminium und Eisen theilweise abgeschieden. In der trockenen Salzmasse wird hierauf das beigemengte Ferrocyannatrium durch starkes Glühen zerstört, die Masse sodann nochmals in Wasser gelöst, die geklärte Lösung, wie oben erörtert ist, ausgesoggt und die ausgesoggte, gut abgetropfte Soda von Neuem calcinirt.

Die calcinirte Leblanc-Soda hat in neuerer Zeit einen sehr gefährlichen Concurrenten in der Ammoniaksoda erhalten, welche als rein-weisses, lockeres, eisenfreies, krystallinisches Pulver von circa 99 Proc. Na^2CO^3 in den Handel kommt. Aus letzterer Handelssoda wird gegenwärtig auch vielfach Krystallsoda: $Na^2CO^3 + 10H^2O$, durch Umkrystallisiren aus Wasser, dargestellt.

In einigen Fabriken wird das in der Rohsodalauge enthaltene Schwefeleisen-Schwefelnatrium vor dem Aussoggen durch Zusatz von Mangansuperoxyd und Einblasen von Luft oxydirt und dann die Lösung nach dem Absetzen eingedampft. Nur in seltenen Fällen wird behufs Herstellung von wasserfreier, calcinirter Soda die bei dem Auslaugen der Sodaschmelze erhaltene Sodalauge direct, mittelst oberschlächtiger Feuerung zur Trockne eingedampft, und der Rückstand alsdann in einem Flammenofen erhitzt, um das darin vorhandene Schwefelnatrium-Schwefeleisen zu oxydiren. Derartige Soda enthält neben anderen Verunreinigungen stets grössere oder kleinere Mengen von Aetznatron.

Vergrössert man bei dem Leblanc'schen Verfahren der Gewinnung der Soda die Menge der verwendeten Kohle, so erreicht man dadurch gleichzeitig auch eine Vermehrung des Aetzkalks, welcher, wie oben erörtert, seine Entstehung der reducirenden Wirkung der Kohle auf das Calciumcarbonat verdankt. Laugt man alsdann die Sodaschmelze mit heissem Wasser aus, so findet eine weitere Wechselwirkung zwischen dem erzeugten Aetzkalk und dem Natriumcarbonat statt, indem Aetznatron und Calciumcarbonat gebildet werden. Man erhält also auf diese Weise eine Lauge, welche besonders reich an Aetznatron und daher besonders zur Darstellung dieses Präparates (s. oben) geeignet ist.

4) Soda aus Kryolith. Nicht gerade beträchtliche Mengen von Soda werden auch bei der Verarbeitung des Kryoliths, einer in Grönland und Island als Mineral sich vorfindenden Doppelverbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium: $Al^2F^6 + 6NaF$, gewonnen. Zu diesem Behufe wird das Mineral im zerkleinerten Zustande zunächst mit Aetzkalk geglüht und so in lösliches Natriumaluminat und unlösliches Fluorcalcium übergeführt:

$$\underset{\text{Kryolith}}{(Al^2F^6 + 6NaF)} + \underset{\text{Calciumoxyd}}{6CaO} = \underset{\text{Fluorcalcium}}{6CaF^2} + \underset{\text{Natriumaluminat}}{Na^6Al^2O^6}$$

Das Natriumaluminat wird mit Wasser ausgelaugt und in die concentrirte Lösung desselben Kohlensäureanhydrid eingeleitet, wodurch Natriumcarbonat und Thonerdehydrat — Aluminiumhydroxyd —, welches sich ausscheidet, gebildet wird:

$$\underset{\text{Natriumaluminat}}{Na^6Al^2O^6} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{3CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O} = \underset{\text{Natriumcarbonat}}{3Na^2CO^3} + \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al^2(OH)^6}$$

Sobald die Zersetzung beendet ist, lässt man die trübe Flüssigkeit absetzen, zieht alsdann die Sodalösung von dem körnigen Niederschlage ($Al^2(OH)^6$) ab und laugt ihn schliesslich vollständig mit Wasser aus. Die auf diese Weise erhaltene Sodalösung wird meist auf calcinirte Soda verarbeitet, das Aluminiumhydroxyd dagegen zur Darstellung von Aluminiumsulfat verwendet.

5) Ammoniak-Soda Der sogenannte Ammoniaksodaprocess, welcher neuerdings immer mehr zur technischen Anwendung kommt, bezweckt eine directe Ueberführung des Chlornatriums in Natriumcarbonat. Zu diesem Behufe wird gesättigte Kochsalzlösung mit saurem Ammoniumcarbonat in Wechselwirkung gebracht, um hierdurch schwer lösliches saures Natriumcarbonat und leicht lösliches Chlorammonium zu bilden:

$$NaCl + (NH^4)HCO^3 = NaHCO^3 + NH^4Cl.$$

Um vorstehende Gleichung zu verwirklichen, leitet man in concentrirte, nahezu gesättigte Kochsalzlösung zunächst Ammoniak ein, um alsdann in die mit Ammoniak gesättigte, durch Absetzenlassen von Magnesium- und Calciumsalzen befreite Flüssigkeit Kohlensäureanhydrid einzuleiten. Bei der Sättigung der ammoniakalischen Chlornatriumlösung mit Kohlensäureanhydrid ist es zur krystallinischen Abscheidung des Natriumbicarbonats erforderlich die Temperatur sorgfältig auf 25 bis 35° C. zu reguliren. Das sich allmälig ausscheidende krystallinische Natriumbicarbonat wird gesammelt, ausgeschleudert oder durch Saugpumpen von der Mutterlauge befreit, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nach dem Abtropfen durch schwaches Glühen in neutrales Salz verwandelt. Das dabei entweichende Kohlensäureanhydrid wird von Neuem zur Umwandlung von Ammoniak, welches aus dem gebildeten, in den Mutterlaugen verbleibenden Salmiak durch Aetzkalk wieder erzeugt wird, in saures Ammoniumcarbonat benutzt.

Gereinigte Soda, *Natrium carbonicum depuratum.*

Die rohe Soda des Handels enthält neben anderen Verunreinigungen meist kleinere oder grössere Mengen von Chlornatrium und Natriumsulfat, von denen sie jedoch leicht durch Umkrystallisation befreit werden kann. Zu diesem Behufe löse man die käufliche krystallisirte Soda in der halben Gewichtsmenge destillirten Wassers von 30 bis 40° auf, filtrire die Lösung, und lasse dieselbe an einem kühlen Orte, unter zeitweiligem Umrühren, vollständig erkalten. Die dabei abgeschiedenen kleinen Krystalle sammele man auf einem Trichter, lasse dieselben gut abtropfen, wasche sie mit wenig kaltem Wasser oder einer gesättigten Lösung von reinem Natriumcarbonat nach, und trockene sie schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier.

Um kleinere Mengen eines chemisch reinen Natriumcarbonats darzustellen, wasche man gepulvertes Natriumbicarbonat so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis sich das Waschwasser als chlor- und schwefelsäurefrei erweist. Hierauf trockene man das ausgewaschene Bicarbonat und glühe es in einem Silbertiegel oder blanken Eisentiegel. Das auf diese Weise gewonnene wasserfreie Natriumcarbonat kann durch Auflösen in heissem Wasser und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung leicht in das wasserhaltige, krystallisirte Salz: $Na^2CO^3 + 10 H^2O$, verwandelt werden.

Eigenschaften. Das Natriumcarbonat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, wasserhellen, monoklinen Säulen mit 10 Mol. Krystallwasser: $Na^2CO^3 + 10H^2O$. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt 1,44 bei 16°. Beim Liegen an trockener Luft verwittert das krystallisirte Natriumcarbonat sehr schnell und zerfällt, indem es nahezu die Hälfte an Gewicht verliert, zu einem feinen weissen Pulver: *Natrium carbonicum siccum*. Erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 34° in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei fortgesetztem Erhitzen ein pulveriges Salz: $Na^2CO^3 + H^2O$, abscheidet. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man das krystallisirte Natriumcarbonat bei 38°, oder im Vacuum über Schwefelsäure, verwittern lässt. Bei 100° tritt vollständige Entwässerung des Natriumcarbonats ein. Das vollkommen entwässerte Salz nimmt jedoch beim Liegen an feuchter Luft allmälig wieder Wasser auf.

Aus gesättigten Lösungen krystallisirt das Natriumcarbonat bei 30 bis 50° in rhombischen Krystallen mit 7 Mol. Wasser: $Na^2CO^3 + 7H^2O$.

In Wasser ist das krystallisirte Natriumcarbonat leicht löslich, und zwar scheint das Maximum der Löslichkeit etwas über dem Schmelzpunkte des Salzes, bei 38°, zu liegen. Nach Loewel lösen 100 Thle. Wasser von

0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°
21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63 Thle. ($Na^2CO^3 + 10H^2O$).

Die Abnahme der Löslichkeit des krystallisirten Natriumcarbonats über 38° beruht auf der Bildung eines an Krystallwasser ärmeren, in Wasser schwerer löslichen Salzes. Die wässerige Lösung besitzt stark alkalische Reaction und alkalischen Geschmack. Das wasserfreie Salz schmilzt bei mässiger Glühhitze und verliert dabei, wenn das Schmelzen längere Zeit fortgesetzt wird, etwas Kohlensäure. Noch leichter schmilzt das wasserfreie Natriumcarbonat, wenn es mit Kaliumcarbonat in dem Verhältnisse der Moleculargewichte gemischt wird.

Anwendung. Das Natriumcarbonat findet in Künsten und Gewerben, sowie im pharmaceutischen und analytischen Laboratorium ausgedehnte Verwendung.

Prüfung. a) Rohes Natriumcarbonat.

Die rohe Soda bilde farblose, trockene Krystalle, welche in 100 Thln. 37,06 Thle. wasserfreies Salz: Na^2CO^3, enthalten. (Ueber diese Bestimmung siehe unten.)

In Wasser sei die Soda vollständig löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, und es zeige je eine Probe derselben, nachdem sie mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt ist, auf Zusatz von Silbernitratlösung: Chlornatrium, und auf Zusatz von Baryumnitratlösung: Natriumsulfat, nur eine sehr geringe Trübung.

Die mit Salzsäure sauer gemachte Sodalösung (1 : 2) werde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht verändert, ebensowenig erleide auch die

ursprüngliche Lösung durch Zusatz von Schwefelammonium eine Veränderung: Metalle.

Natriumthiosulfat, Schwefelnatrium. Fügt man zu der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung des Natriumcarbonats sofort etwas Silbernitratlösung, so entstehe nur eine weissliche Trübung, keineswegs aber eine bräunlich-schwarze von gebildetem Schwefelsilber.

Die Abwesenheit dieser beiden Verunreinigungen kann in empfindlicherer Weise auch noch dadurch dargethan werden, dass man eine Probe der wässerigen Sodalösung (1 : 10) zunächst mit etwas Stärkekleister, und alsdann mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Jodlösung versetzt. Ist die zu prüfende Soda frei von Natriumthiosulfat und Schwefelnatrium, so bewirkt schon ein Tropfen Jodlösung eine bleibende Blaufärbung (Jodstärke), anderenfalls tritt Entfärbung ein.

b) Reines Natriumcarbonat.

Die Prüfung des reinen Natriumcarbonats ist in der gleichen Weise wie die Prüfung des rohen Salzes vorzunehmen: Es sei dasselbe jedoch frei von Chlornatrium, Schwefelnatrium, Natriumthiosulfat und Natriumsulfat.

Die Bestimmung des Gehaltes einer Soda an wasserfreiem Natriumcarbonat: Na^2CO^3, kann ebenso wie die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche (s. dort) an K^2CO^3, sowohl auf gewichtsanalytischem, als auch auf maassanalytischem Wege ausgeführt werden. Soll letztere Methode, als die bequemere und genauere, zur Anwendung kommen, so wäge man sich bei krystallisirter Soda: 10 bis 12,5 g, bei calcinirter: circa 5 g von einer möglichst gleichartigen, grösseren Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Menge in einen Viertelliterkolben (250 ccm), löse dieselbe in Wasser auf und verdünne dann die Lösung auf 250 ccm. Von der so bereiteten, gleichmässig gemischten Lösung wende man alsdann zur Bestimmung des Na^2CO^3, 50 ccm an und verfahre dabei genau so, wie es unter Pottasche erörtert worden ist (vergl. S. 565 u. f. S.). Die Berechnung ist ebenfalls in analoger Weise auszuführen, nur dass schliesslich die verbrauchte Menge titrirter Schwefelsäure, bezüglich Normal-Salzsäure nicht auf K^2CO^3, sondern auf Na^2CO^3 nach dem Ansatze:

$$\underset{(98)}{H^2SO^4} : \underset{(106)}{Na^2CO^3} = \text{verbrauchte Menge } H^2SO^4 : x$$

(in Grammen ausgedrückt)

zu berechnen ist.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(73)}{2\,HCl} + \underset{(106)}{Na^2CO^3} = 2\,NaCl + CO^2 + H^2O$$

entspricht 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl, 0,053 g Na^2CO^3.

Auch bei krystallisirter Soda pflegt der Procentgehalt nur als Na^2CO^3 ausgedrückt zu werden.

Bestimmung von Aetznatron neben Natriumcarbonat.

Die calcinirte Soda enthält häufig neben Na^2CO^3 beträchtliche Mengen von NaOH, welche für gewöhnlich bei der maassanalytischen Bestimmung mit als Na^2CO^3 berechnet werden. Sollte es darauf ankommen, diesen Gehalt an NaOH gesondert zu bestimmen, so würde man dabei in folgender Weise zu verfahren haben: Man wäge sich circa 10 g einer gut gemischten Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Soda genau ab, bringe dieselbe in einen $^1/_2$ Literkolben hinein, löse die Probe in Wasser auf und verdünne schliesslich die

Flüssigkeit auf 500 ccm. Die auf diese Weise bereitete Sodalösung theile man alsdann in zwei gleiche Theile, von denen man den einen zur Bestimmung der Gesammtalkalität, den anderen zur Bestimmung des vorhandenen Aetznatrons verwendet. Die Bestimmung der Gesammtalkalität geschieht in der Weise, dass man die zur Neutralisation verbrauchte titrirte Schwefelsäure, bezüglich Normal-Salzsäure einfach, wie oben erörtert ist, auf Na^2CO^3 berechnet, ohne das vorhandene NaOH als solches zu berücksichtigen. Um in der anderen, genau 250 ccm betragenden Hälfte jener Sodalösung das darin vorhandene Aetznatron zu bestimmen, bringe man sie in einen anderen Halb-Literkolben, füge soviel Chlorbaryumlösung (1 : 10) zu, als noch ein Niederschlag entsteht, verdünne die Flüssigkeit mit Wasser bis zur 500 ccm-Marke und lasse alsdann, nachdem man die Mischung tüchtig durchgeschüttelt hat, den Niederschlag absetzen. Durch den Zusatz von Chlorbaryumlösung wird alles vorhandene Natriumcarbonat beseitigt:

Na^2CO^3	+	$BaCl^2$	=	$BaCO^3$	+	2 NaCl
Natrium-carbonat		Chlorbaryum		Baryum-carbonat		Chlornatrium

Da das gleichzeitig vorhandene Natriumhydroxyd sich mit dem Chlorbaryum nur zu Chlornatrium und Baryumhydroxyd umsetzt, mithin seinen Wirkungswerth gegenüber der titrirten Schwefelsäure oder der Normal-Salzsäure nicht verändert, so kann das Natriumhydroxyd aus dieser Lösung, nachdem sich das ausgeschiedene Baryumcarbonat abgesetzt hat, unter Berücksichtigung, dass jene 500 ccm-Lösung nur 250 ccm der ursprünglichen Sodalösung entsprechen, leicht bestimmt werden:

2 NaOH	+	$BaCl^2$	=	2 NaCl	+	$Ba(OH)^2$
Natrium-hydroxyd		Chlorbaryum		Chlor-natrium		Baryum-hydroxyd

Die Bestimmung des Natriumhydroxyds kann in der von Natriumcarbonat befreiten Lösung sowohl durch Titration mit titrirter Schwefelsäure, als auch mit Normal-Salzsäure geschehen. Ist dieser Gehalt an NaOH nur ein geringer, so empfiehlt es sich die titrirte Schwefelsäure vor dem Gebrauch noch zu verdünnen (10 ccm zu 100 ccm mit Wasser aufzufüllen), bezüglich die Salzsäure als Zehntel-Normal-Salzsäure zu verwenden.

Zur Bestimmung des Gehaltes an NaOH messe man mittelst einer Pipette 50 ccm von der vollständig durch Absetzen geklärten Lösung, ohne den Niederschlag von Baryumcarbonat aufzurühren, ab, bringe dieselben in eine Kochflasche, füge etwas Rosolsäure- oder Lackmuslösung hinzu, und lasse unter Umschwenken so lange titrirte Schwefelsäure bezüglich Normal-Salzsäure aus einer Bürette tropfenweise zufliessen, bis die Rosafärbung der Rosolsäure eben verschwindet oder die Blaufärbung des Lackmus eben in Roth übergegangen ist. Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure, bezüglich Salzsäure ist dann die Menge des NaOH, welche in jenen 50 ccm Natronlösung vorhanden war, zu berechnen:

H^2SO^4	:	2 NaOH	=	verbrauchte H^2SO^4	:	x
(98)		(80)		(in Grammen ausgedrückt)		

HCl	:	NaOH	=	verbrauchte HCl	:	x
(36,5)		(40)		(in Grammen ausgedrückt)		

Multiplicirt man dann die auf diese Weise ermittelte Menge von Aetznatron mit 20, so ergiebt sich das Quantum NaOH, welches in der zur Bestimmung

angewendeten Menge calcinirter Soda enthalten war, da die zur Titration angewendeten 50 ccm Natronlösung nur 25 ccm der ursprünglichen, in Summa 500 ccm betragenden Sodalösung entsprechen.

Die Menge des auf diese Weise gefundenen NaOH war bei der Bestimmung der Gesammtalkalität mit auf Na^2CO^3 berechnet worden, und ist dieselbe daher, um die wirklich vorhandene Menge Na^2CO^3 zu erhalten, hiervon abzuziehen, natürlich nachdem man sie zuvor auf Na^2CO^3 umgerechnet hat.

Beispiel für die Bestimmung von NaOH neben Na^2CO^3 in der calcinirten Soda.

Zur Bestimmung seien abgewogen 11,5 g calcinirte Soda, und diese in Wasser zu 500 ccm Flüssigkeit aufgelöst.

I. Bestimmung der Gesammtalkalität, ausgedrückt als Proc.: Na^2CO^3.

Angenommen, es seien zur Bestimmung 50 ccm obiger Sodalösung angewendet worden, diese habe man mit 35 ccm titrirter Schwefelsäure (1 ccm = 0,03802 g H^2SO^4) gekocht, und schliesslich zur Rücktitration 28,6 ccm titrirtes Barytwasser (5,72 ccm = 1 ccm titrirter Schwefelsäure) verbraucht.

Zunächst ist aus der zur Rücktitration verbrauchten Menge titrirten Barytwassers der Ueberschuss, welcher an titrirter Schwefelsäure vorhanden war, zu berechnen. Dies geschieht nach dem Ansatze:

$$5{,}72 : 1 = 28{,}6 : x; \quad x = 5.$$

Es war somit ein Ueberschuss von 5 ccm titrirter Schwefelsäure vorhanden, und sind mithin zur Neutralisation jener 50 ccm Sodalösung nur 35 — 5 = 30 ccm titrirter Schwefelsäure erforderlich gewesen. Da 1 ccm titrirter Schwefelsäure 0,03802 g H^2SO^4 enthält, so ist diese Neutralisation durch 30 × 0,03802 = 1,1406 g H^2SO^4 bewirkt worden.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = Na^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$

neutralisiren 98 Gew.-Thle. H^2SO^4 106 Gew.-Thle. Na^2CO^3, jene 1,1406 g H^2SO^4 werden somit 1,2337 g Na^2CO^3 sättigen:

$$98 : 106 = 1{,}1406 : x; \quad x = 1{,}2337.$$

Diese Menge Na^2CO^3 muss in den angewendeten 50 ccm Sodalösung enthalten sein; die Gesammtmenge der zur Bestimmung angefertigten Sodalösung: 500 ccm = 11,5 calcinirter Soda, muss mithin 10 × 1,2337 = 12,337 g Na^2CO^3 enthalten, oder die geprüfte Soda besitzt einen Gehalt von 107,28 Proc. Na^2CO^3:

$$11{,}5 : 12{,}337 = 100 : x; \quad x = 107{,}28.$$

Ein derartiger, die Gesammtalkalität ausdrückender Gehalt an Na^2CO^3 ist natürlich nur möglich, wenn das neben Na^2CO^3 vorhandene NaOH mit auf Na^2CO^3 berechnet wird, wie es thatsächlich bei vorstehender Bestimmung der Fall war.

In analoger Weise würde sich auch die Bestimmung der Gesammtalkalität auch unter Anwendung von Normal-Salzsäure und Normal-Kalilauge (vergl. S. 579) ausführen lassen.

II. Bestimmung des vorhandenen NaOH.

Angenommen, es seien von der nämlichen Sodalösung, nachdem dieselbe mit Chlorbaryumlösung versetzt und auf diese Weise (s. oben) von Na^2CO^3 befreit ist, 50 ccm mittelst einer Pipette abgemessen worden, und dieselben haben zur Neutralisation 5 ccm obiger Normal-Salzsäure (1 ccm = 0,0365 g HCl) erfordert, so würde an Salzsäure 5 × 0,0365 = 0,1825 g verbraucht sein.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(36,5)}{HCl} + \underset{(40)}{NaOH} = NaCl + H^2O$$

neutralisiren 36,5 Gew.-Thle. HCl 40 Gew.-Thle. NaOH, jene 0,1865 g HCl werden somit 0,20 g NaOH sättigen:

$$36,5 : 40 = 0,1825 : x; \quad x = 0,20.$$

Die angewendeten 50 ccm Natronlösung, welche jedoch nur 25 ccm der ursprünglichen Sodalösung entsprechen (s. oben), enthalten also 0,20 g NaOH, die Gesammtmenge von 500 ccm Sodalösung = 11,5 g calcinirter Soda wird somit 20 × 0,20 = 4 g NaOH oder 34,78 Proc. enthalten:

$$11,5 : 4,0 = 100 : x; \quad x = 34,78.$$

Diese 34,78 Proc. NaOH sind in der Gesammtalkalität, ausgedrückt als 107,28 Proc. Na^2CO^3, mit eingeschlossen, da sie bei deren Berechnung mit als Na^2CO^3 in Rechnung gestellt wurden. Um also die Menge von Na^2CO^3, welche wirklich in der analysirten Soda enthalten war, zu ermitteln, sind jene 34,78 Proc. NaOH auf Na^2CO^3 umzurechnen, und die sich dabei ergebende Menge ist von 107,28 abzuziehen. Da 2 Mol. NaOH = 80 Gew.-Thle. 1 Mol. Na^2CO^3 = 106 Gew.-Thln. entsprechen, so ergiebt sich:

$$80 : 106 = 34,78 : x; \quad x = 46,08$$

$$107,28 - 46,08 = 61,20 \text{ Proc. } Na^2CO^3.$$

Die analysirte calcinirte Soda enthielt somit

61,20 Proc. Na^2CO^3 und
34,78 „ NaOH.

In analoger Weise ist auch in der **Natronlauge** der Gehalt an Aetznatron: NaOH, und an Natriumcarbonat: Na^2CO^3, zu ermitteln.

Specifisches Gewicht der wässerigen Lösung des Natriumcarbonats bei 15° nach Gerlach.

Procente $Na^2CO^3 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente $Na^2CO^3 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente $Na^2CO^3 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht
1	1,004	14	1,054	27	1,106
2	1,008	15	1,058	28	1,110
3	1,012	16	1,062	29	1,114
4	1,016	17	1,066	30	1,119
5	1,020	18	1,070	31	1,123
6	1,023	19	1,074	32	1,126
7	1,027	20	1,078	33	1,130
8	1,031	21	1,082	34	1,135
9	1,035	22	1,086	35	1,139
10	1,039	23	1,090	36	1,143
11	1,043	24	1,094	37	1,147
12	1,047	25	1,099	38	1,150
13	1,050	26	1,103		

Saures Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3$. Dieses Salz findet sich im krystallisirten Zustande zuweilen in Guanolagern vor. Dasselbe bildet sich beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid im Ueberschusse in wässerige Ammoniakflüssigkeit oder in eine concentrirte wässerige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats. Das saure Ammoniumcarbonat wird ferner als Rückstand erhalten, wenn das käufliche Ammoniumcarbonat längere Zeit an der Luft liegt oder wenn es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers behandelt wird. Das saure Ammoniumcarbonat krystallisirt in rhombischen, luftbeständigen, über 60° sublimirenden Krystallen, welche im trockenen Zustande nicht nach Ammoniak riechen.

Neutrales Ammoniumcarbonat: $(NH^4)^2CO^3 + H^2O$. Man erhält dieses Salz durch Behandeln des käuflichen Ammoniumcarbonats mit starker Ammoniakflüssigkeit. Dasselbe bildet feine, glänzende, wenig beständige, stark nach Ammoniak riechende Krystalle, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind.

Käufliches Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO$.

[(N: 26,75, H: 70,1, C: 15,29, O: 50,95) oder (NH^3: 32,48, CO^2: 56,05, H^2O: 11,47).]

Syn.: *Ammonium carbonicum*, *Ammoniacum carbonicum*, *Sal volatile siccum*, *Alkali volatile siccum*, *Sal cornu cervi depuratum*, flüchtiges Laugensalz, Hirschhornsalz.

Geschichtliches. Das Ammoniumcarbonat wurde bereits durch Raymundus Lullus im 13. Jahrhundert aus dem Harne dargestellt. Aus Salmiak ist das Salz jedoch erst im 15. Jahrhundert durch Basilius Valentinus bereitet worden.

Darstellung. Das Ammoniumcarbonat wurde früher im unreinen Zustande gewonnen, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Horn, Lederabfälle etc. der trockenen Destillation unterwarf. Das auf diese Weise dargestellte, mehr oder minder durch brenzliche Oele — Thieröl — verunreinigte Salz führte den Namen Hirschhornsalz, *Sal cornu cervi* oder *Ammonium carbonicum pyroleosum*. Durch wiederholte Sublimation mit Kohle wurde dieses Präparat alsdann von den fremden Beimengungen befreit.

Jetzt wird das Salz im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemisches aus Chlorammonium oder Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat (Kreide) unter Zusatz von etwas Kohle bereitet, wobei Chlorcalcium oder Calciumsulfat als Rückstand verbleibt, während Ammoniak und käufliches Ammoniumcarbonat, welche in geeigneten Vorlagen aufgefangen werden, sich verflüchtigen:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{4\,NH^4Cl} + \underset{\text{Calciumcarbonat}}{2\,CaCO^3} = \underset{\text{Käufliches Ammoniumcarbonat}}{NH^4.HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO}$$

$$+ \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{2\,CaCl^2}$$

$$2(NH^4)^2SO^4 + 2CaCO^3 = NH^4.HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO + H^2O + NH^3 + 2CaSO^4$$

Ammoniumsulfat, Calciumcarbonat, Käufliches Ammoniumcarbonat, Wasser, Ammoniak, Calciumsulfat

Die Sublimation des käuflichen Ammoniumcarbonats wird in cylindrischen gusseisernen Retorten ausgeführt; die Verdichtung der entweichenden Dämpfe geschieht in bleiernen, durch Wasser abgekühlten, cylindrischen oder viereckigen Behältern.

Eigenschaften. Das käufliche Ammoniumcarbonat bildet weisse, feste, durchscheinende Massen von faserig-krystallinischem Gefüge. Dasselbe besitzt einen stark ammoniakalischen, aber nicht brenzlichen Geruch und einen scharf laugenhaften Geschmack. Es löst dasselbe sich vollständig in 4 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, dagegen nur theilweise in Alkohol.

Das käufliche Ammoniumcarbonat besitzt keine ganz constante Zusammensetzung. Dieselbe ändert sich mit der Bereitungsweise. Man nahm früher an, dass die Zusammensetzung des käuflichen Ammoniumcarbonats der des Natriumsesquicarbonats entspräche und gab ihm daher die Formel:

$$(NH^4)^2CO^3 + 2NH^4.HCO^3 \text{ oder } (NH^4)^4C^3O^8 + H^2O.$$

Das jetzt im Handel befindliche Präparat entspricht jedoch dieser Zusammensetzung nicht, sondern ist zu betrachten als eine Verbindung gleicher Molecüle sauren Ammoniumcarbonats: $NH^4.HCO^3$, und carbaminsauren Ammoniums: $\left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO = \begin{matrix}NH^2\\|\\CO\\|\\ONH^4\end{matrix}$, und ist ihm in Folge dessen die Formel: $NH^4.HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO$, zuzuertheilen.

Von dem carbaminsauren Ammonium, der Ammoniumverbindung der im freien Zustande nicht bekannten Carbaminsäure wird in dem zweiten, organischen Theile dieses Lehrbuches die Rede sein.

Bewahrt man das käufliche Ammoniumcarbonat an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen auf, so verflüchtigt sich das carbaminsaure Ammonium, indem es sich in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak spaltet, und als Rückstand verbleibt ein weisses, pulveriges, aus saurem Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3$, bestehendes Salz:

$$NH^4.HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO = NH^4.HCO^3 + 2NH^3 + CO^2$$

Käufliches Ammoniumcarbonat, Saures Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Kohlensäureanhydrid

Diese leichte Zersetzbarkeit des käuflichen Ammoniumcarbonats, welche sich bei längerer Aufbewahrung des Präparates durch einen mehr

oder minder dicken, pulverigen Ueberzug der festen Stücke bemerkbar macht, bedingt einen sorgfältigen Verschluss der zur Aufbewahrung benutzten Gefässe. An den Stopfen derselben setzen sich nicht selten kleinere oder grössere Mengen von carbaminsaurem Ammonium an, welches seine Entstehung einer Wiedervereinigung von Ammoniak und Kohlensäureanhydrid verdankt:

$$2\,NH^3 + CO^2 = \left.\begin{matrix} NH^4O \\ NH^2 \end{matrix}\right\} CO$$

Ammoniak — Kohlensäureanhydrid — Carbaminsaures Ammonium

Uebergiesst man das käufliche kohlensaure Ammonium mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., so wird es in seine Bestandtheile zerlegt, indem das carbaminsaure Ammonium in Lösung geht, das saure Ammoniumcarbonat dagegen ungelöst bleibt. Letztere Verbindung bleibt auch ungelöst, wenn das käufliche Ammoniumcarbonat mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers behandelt wird. Die wässerige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats enthält ein Gemisch aus saurem und neutralem Ammoniumcarbonat; in letzteres Salz wird das carbaminsaure Ammonium durch Aufnahme von Wasser verwandelt:

$$\left[NH^4.HCO^3 + \left.\begin{matrix} NH^4O \\ NH^2 \end{matrix}\right\} CO\right] + H^2O = NH^4.HCO^3 + (NH^4)^2CO^3$$

Käufliches Ammoniumcarbonat — Wasser — Saures Ammoniumcarbonat — Neutrales Ammoniumcarbonat

Prüfung. Das käufliche Ammoniumcarbonat werde möglichst in weissen, festen, durchscheinenden Stücken von faserig-krystallinischem Gefüge verwendet. Die sonstige gute Beschaffenheit desselben kennzeichnet sich durch folgendes Verhalten:

Flüchtigkeit. Ein kleines Stück des zu prüfenden Präparates hinterlasse beim Erhitzen auf einem Platinbleche keinen Rückstand.

Löslichkeit. Das käufliche Ammoniumcarbonat sei in 4 bis 5 Thln. kalten Wassers vollkommen löslich. Ein beträchtlicher Gehalt an saurem Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3$, welches, wie oben erörtert, sich durch Zersetzung des käuflichen Präparates bildet, vermindert die Löslichkeit.

Schwefelammonium verändere die wässerige Auflösung des käuflichen Ammoniumcarbonats nicht: Eisen etc., ebensowenig verursache ein Zusatz von Ammoniumoxalat eine Trübung: Calciumverbindungen.

Die mit Salzsäure sauer gemachte, wässerige Lösung erleide durch Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst nach längerem Stehen, keine Trübung: Ammoniumsulfat —, ebensowenig werde dieselbe durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff verändert: Metalle. Eine Braunfärbung würde besonders auf die Anwesenheit von Blei hindeuten. Zu letzterer Prüfung wird es sich empfehlen, ein nicht zu geringes Quantum (10 bis 20 g) einer möglichst concentrirten Lösung des namentlich von der äusseren Schicht entnommenen Carbonats anzuwenden.

Silbernitratlösung veranlasse in der wässerigen Lösung nach darauffolgendem Zusatz von Salpetersäure im Ueberschuss keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Chlorammonium. Eine gelbliche Trübung würde auf einen

Gehalt an Jodammonium, eine bräunliche Färbung (Ag^2S) vielleicht auf Ammoniumhyposulfit hinweisen.

Theerbestandtheile. 2 bis 3 g käuflichen Ammoniumcarbonats mit Salpetersäure übersättigt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, liefern einen farblosen, bei stärkerem Erhitzen flüchtigen Rückstand.

Lithiumcarbonat: Li^2CO^3.

Moleculargewicht: 74.

[(Li: 18,92, C: 16,22, O: 64,86) oder (Li^2O: 40,54, CO^2: 59,46.)]

Syn.: *Lithium carbonicum*, *Lithion carbonicum*, kohlensaures Lithion.

Darstellung. Das kohlensaure Lithium kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht aus den concentrirten Lösungen von Lithiumhydroxyd, Chlorlithium oder Lithiumnitrat durch Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat abgeschieden werden. Bei der Darstellung des Lithiumcarbonats im Grossen geht man meist direct von dem Lithiumglimmer oder dem Lepidolit aus. Diese Mineralien enthalten neben Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Kalium, Natrium und Fluor 3 bis 5 Proc. Lithium. Behufs Gewinnung des Lithiumcarbonats werden diese Minerale zunächst geglüht, um sie aufzulockern, alsdann fein gepulvert und unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme aufgeschlossen. Das vorhandene Fluor entweicht hierbei als Fluorsilicium, während die Basen unter gleichzeitiger Abscheidung von Kieselsäure in Sulfate übergeführt werden. Die Masse wird hierauf zur Verflüchtigung der Schwefelsäure schwach geglüht, nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung mit Kalkmilch gekocht, um Eisen und Thonerde abzuscheiden. Das Filtrat enthält neben kleinen Mengen von Kalk das Kalium, Natrium und Lithium als Hydroxyde in Lösung. Behufs Abscheidung des Lithiums wird die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die concentrirte Lösung mit Ammoniumcarbonat versetzt, wodurch sich das Lithium in Gestalt seines schwerlöslichen kohlensauren Salzes ausscheidet. Dieser Niederschlag wird gesammelt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser oder besser mit verdünntem Alkohol von den übrigen beigemengten Alkalien befreit.

Zur weiteren Reinigung kann man das Lithiumcarbonat auch in Wasser suspendiren und Kohlensäureanhydrid bis zur Lösung einleiten, wobei 100 Thle. Wasser etwa 5 Thle. Li^2CO^3 in Form von $LiHCO^3$ lösen. Beim Erwärmen der auf diese Weise erzielten Lösung scheidet sich dann reines Lithiumcarbonat ab.

Eigenschaften. Das Lithiumcarbonat ist ein geruchloses, weisses, krystallinisches, luftbeständiges Pulver von alkalischer Reaction und schwach alkalischem Geschmack. Schon bei mässiger Hitze schmilzt dasselbe und giebt dabei etwas Kohlensäureanhydrid ab. Die zum Schmelzen des Lithiumcarbonats erforderliche Temperatur ist eine ungleich niedrigere als die, bei welcher die kohlensauren Salze des Kaliums und Natriums zu schmelzen beginnen. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Lithiumcarbonat zu einer krystallinischen Masse, welche eine Verbindung von Lithiumoxyd mit Lithiumcarbonat enthält. An Wasser von 10° C. erfordert es zur Lösung 71 Thle., an Wasser von 20° C.

75 Thle., von 50° C. 85 Thle. und von 100° C. 137 Thle. In Alkohol ist es unlöslich.

Kocht man das Lithiumcarbonat längere Zeit mit Wasser, so giebt es einen Theil seines Kohlensäuregehaltes ab, indem eine entsprechende Menge von Lithiumhydroxyd gebildet wird.

Das Lithiumcarbonat kennzeichnet sich leicht durch vorstehende Merkmale, sowie die Rothfärbung, welche es der nicht leuchtenden Flamme ertheilt, wenn es mit Salzsäure befeuchtet mittelst eines Platindrahtes in dieselbe eingeführt wird.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergiebt sich, ausser durch obige Eigenschaften, durch folgende Merkmale:

Löslichkeit. 1 Thl. des Präparates werde von etwas weniger als 70 Thln. Wassers von 15° C. nicht vollständig, dagegen von etwas mehr als 70 Thln. vollkommen klar gelöst: fremde kohlensaure Salze.

Die mit Salzsäure neutralisirte oder damit schwach sauer gemachte wässerige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert: Metalle —; ebenso wenig erleide dieselbe auf Zusatz von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, irgend welche Trübung.

Kohlensaures Kalium und Natrium. 1 Thl. (0,2 g) der mit Salzsäure neutralisirten, wässerigen Lösung liefere beim Verdampfen einen Rückstand, welcher in der zehnfachen Menge Alkohol vollständig löslich ist. Etwa vorhandene Kalium- und Natriumverbindungen würden hierbei als Chlorverbindungen ungelöst bleiben. 0,4 g des zuvor getrockneten Lithiumcarbonats dürfen nicht weniger als 10,8 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung gebrauchen (vergl. Bestimmung der Pottasche).

Kohlensaures Calcium. Die klare, wässerige Lösung des Salzes werde durch Zusatz von oxalsaurer Ammonium- oder oxalsaurer Kaliumlösung nicht getrübt.

In Salpetersäure gelöst, erleide das Salz nach Zusatz von salpetersaurer Silberlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Chlorverbindungen.

Ein saures Lithiumcarbonat: $LiHCO^3$, ist im isolirten Zustande nicht bekannt.

16. Kieselsaure Salze, Silicate.

Kaliumsilicat. Verbindungen der Kieselsäure mit dem Kalium: Kaliumsilicate, finden sich natürlich in vielen Mineralien vor — Feldspathe —, ebenso machen dieselben einen Hauptbestandtheil des schwer schmelzbaren Glases aus. Gut charakterisirte, krystallisirte Salze sind dagegen nicht bekannt.

Ein Kaliummetasilicat: K^2SiO^3, entsteht als eine glasige, hygroskopische Masse beim Zusammenschmelzen gleicher Molecüle SiO^2 und K^2CO^3.

Das sogenannte **Kaliwasserglas**, welches man durch Zusammenschmelzen von 45 Thln. Quarzsand, 30 Thln. Pottasche und 3 Thln. Kohlenpulver erhält, ist ebenfalls eine Verbindung von Kieselsäure mit dem Kalium von nicht genau bekannter Zusammensetzung. Der Kieselsäuregehalt des Wasserglases ist jedoch ein grösserer als der des Kaliummetasilicats. Die Zusammensetzung schwankt meist zwischen $K^2SiO^3 + SiO^2$ und $K^2SiO^3 + 3SiO^2$. Das Wasserglas bildet eine amorphe, durchsichtige, luftbeständige Masse, welche, nachdem sie fein gepulvert ist, sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser darin löst. Eine derartige Auflösung lässt sich dann bis zur Syrupconsistenz eindampfen. Eine solche Lösung von Wasserglas trocknet an der Luft zu einem glasartigen harten Firniss ein, man benutzt dieselbe daher im mehr oder minder verdünnten Zustande zum Anstrich und zur Imprägnation verschiedener Gegenstände, um letztere dadurch luft- und feuerbeständiger zu machen. Auch zur Fixirung von Wandgemälden — Stereochromie — hat die Lösung des Wasserglases Verwendung gefunden.

Natriumsilicat. Auch das kieselsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Ein Salz von der Zusammensetzung $Na^2SiO^3 + 6H^2O$ krystallisirt in leicht löslichen, monoklinen Krystallen aus einer Lösung von Kieselsäure in Natronhydrat. Das sogenannte **Natronwasserglas**, welches durch Zusammenschmelzen von 45 Thln. Quarzsand, 23 Thln. calcinirter Soda und 3 Thln. Kohle bereitet wird, entspricht in seinen Eigenschaften und in seiner Verwendung dem Kaliwasserglas.

Das **Natriummetasilicat**: Na^2SiO^3, wird auch gebildet beim Zusammenschmelzen gleicher Molecüle SiO^2 und Na^2CO^3.

Die *Pharm. germ.*, *Ed. II.*, lässt das Natronwasserglas unter der Bezeichnung *Liquor natrii silicici* in Gestalt einer klaren, farblosen, oder doch nur schwach gelblich gefärbten, alkalisch reagirenden Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,30 bis 1,40 verwenden.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Wasserglases ergiebt sich zunächst durch die Farbe, das specifische Gewicht und den Gehalt an Kieselsäure: SiO^2. Letzterer betrage nicht weniger als 5 Proc. (Ueber die Bestimmung s. S. 441).

1 ccm Wasserglas mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, zeige kein Aufbrausen: Natriumcarbonat —, und werde auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Werden gleiche Theile Wasserglas und Alkohol von 90 bis 91 Proc. mit einander verrieben, so scheide sich ein **körniges, nicht breiiges** oder schmieriges Salz in reichlicher Menge aus: kieselsäurearmes Wasserglas. Die von dem ausgeschiedenen Silicate abfiltrirte Flüssigkeit darf Curcumapapier nicht bräunen: Aetznatron.

Ein Ammoniumsilicat ist bisher nicht bekannt.

17. Schwefelverbindungen, Sulfide.

K^2S Einfach-Schwefelkalium	Na^2S Einfach-Schwefelnatrium	$(NH^4)^2S$ Einfach-Schwefelammonium
K^2S^2 Zweifach-Schwefelkalium	Na^2S^2 Zweifach-Schwefelnatrium	
K^2S^3 Dreifach-Schwefelkalium	Na^2S^3 Dreifach-Schwefelnatrium	
K^2S^4 Vierfach-Schwefelkalium	Na^2S^4 Vierfach-Schwefelnatrium	
K^2S^5 Fünffach-Schwefelkalium	Na^2S^5 Fünffach-Schwefelnatrium	
KSH Kaliumsulfhydrat	$NaSH$ Natriumsulfhydrat	$NH^4.SH$ Ammoniumsulfhydrat

Das Kalium und das Natrium vereinigen sich unter heftiger Feuererscheinung direct mit dem Schwefel, wenn sie damit zusammengeschmolzen werden. Je nach den angewendeten Mengenverhältnissen entstehen hierbei Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide. Die gleichen Verbindungen entstehen auch, wenn man in der concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösung der Monosulfide die berechneten Schwefelmengen bei mässiger Wärme auflöst.

Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid: K^2S, wird erhalten durch Glühen eines innigen Gemenges aus 7 Thln. Kaliumsulfat und 2 Thln. sehr fein gepulverter Kohle in einem gut bedeckten Tiegel:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Kohle}}{4C} = \underset{\text{Einfach-Schwefelkalium}}{K^2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$$

In Lösung wird dasselbe erhalten, wenn man ein Volum Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann dieser Flüssigkeit noch ein gleiches Volum derselben Kalilauge zumischt. Das bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumhydroxyd entstandene Kaliumsulfhydrat: KSH, vereinigt sich in concentrirter Lösung mit dem zugefügten Kaliumhydroxyd zu Einfach-Schwefelkalium:

$$\underset{\text{Kalium-sulfhydrat}}{KSH} + \underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Einfach-Schwefelkalium}}{K^2S} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. Das Einfach-Schwefelkalium bildet im geschmolzenen Zustande eine schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer rothen, krystallinischen, an der Luft zerfliessenden Masse erstarrt. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch viel Wasser wird es in Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd zerlegt:

$$K^2S + H^2O = KSH + KOH.$$

Aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt das Salz mit 5 Mol. Krystallwasser: $K^2S + 5H^2O$, in zerfliesslichen Prismen.

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Thln. Kaliumsulfat und 1 Thl. Kienruss entsteht ein an der Luft sich von selbst entzündendes — pyrophorisches — Schwefelkalium.

Kaliumsulfhydrat: KSH. Diese Verbindung entsteht durch Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum krystallisirt das Salz mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser: $KSH + \frac{1}{2}H_2O$, in farblosen, zerfliesslichen Rhomboëdern.

Die Mehrfach-Schwefelkaliumverbindungen — Kaliumpolysulfide — bilden sich beim Zusammenschmelzen von Einfach-Schwefelkalium mit den entsprechenden Schwefelmengen, unter Beobachtung der zur Bildung derselben erforderlichen Temperatur, indem unter 600° Fünffach-Schwefelkalium: K^2S^5, zwischen 600° und 800° Vierfach-Schwefelkalium: K^2S^4, und bei noch höherer Temperatur (900°) Dreifach-Schwefelkalium: K^2S^3, gebildet wird. Diese Kaliumpolysulfide bilden braungelbe, nach Schwefelwasserstoff riechende Massen. Leichter als die festen Verbindungen lassen sich die Lösungen derselben erhalten, wenn man eine concentrirte wässerige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium mit den entsprechenden Schwefelmengen bei Abschluss der Luft kocht.

Schwefelleber.

Syn.: *Kalium sulfuratum*, *Hepar sulfuris*.

Das unter dem Namen Schwefelleber gebräuchliche Präparat ist je nach den zu seiner Bereitung angewendeten Mengenverhältnissen und der dabei innegehaltenen Temperatur ein Gemisch von verschiedenen Kaliumpolysulfiden mit Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat. Die Schwefelleber wird bereitet durch Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat und Schwefel. Wendet man hierbei auf 2 Thle. Kaliumcarbonat 1 Thl. Schwefel an und setzt das Erhitzen bei mässigem Feuer nur so lange fort, bis die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid aufgehört hat und die Masse einen gleichmässigen Brei bildet, so besteht dieselbe im Wesentlichen aus Dreifach-Schwefelkalium: K^2S^3, und Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$:

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{carbonat}\\(414)}}{3K^2CO^3} + \underset{\substack{\text{Schwefel}\\(256)}}{8S} = \underset{\substack{\text{Dreifach-}\\\text{Schwefelkalium}}}{2K^2S^3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{thiosulfat}}}{K^2S^2O^3} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}}}{3CO^2}$$

Setzt man aber das Erhitzen bis zum ruhigen, dünnen Schmelzen der Masse fort, so enthält das Präparat neben Dreifach-Schwefelkalium hauptsächlich Kaliumsulfat, da bei höherer Temperatur das Kaliumthiosulfat grösstentheils in Kaliumsulfat verwandelt wird:

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{thiosulfat}}}{4K^2S^2O^3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{sulfat}}}{3K^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Fünffach-}\\\text{Schwefelkalium}}}{K^2S^5}$$

Das hierbei gleichzeitig entstehende Fünffach-Schwefelkalium: K^2S^5, zerlegt sich in Folge der hohen Temperatur, welche bei diesem Processe

obwaltet, zunächst in Vierfach-Schwefelkalium und Schwefel, und dieses weiter in Dreifach-Schwefelkalium und Schwefel. Der bei diesen Zersetzungsprocessen abgeschiedene Schwefel verbrennt.

Wendet man zur Darstellung der Schwefelleber gleiche Theile Kaliumcarbonat und Schwefel an, so bildet sich, so lange die Temperatur 600° nicht übersteigt, Fünffach-Schwefelkalium und Kaliumthiosulfat:

$3K^2CO^3$	+	$12S$	=	$2K^2S^5$	+	$K^2S^2O^3$	+	$3CO^2$
Kaliumcarbonat (414)		Schwefel (384)		Fünffach-Schwefelkalium		Kaliumthiosulfat		Kohlensäureanhydrid

In dem Maasse, wie die Temperatur steigt, namentlich wenn man die Masse bis zum dünnen Schmelzen erhitzt, erleiden diese beiden Verbindungen, wie oben erörtert, eine Zerlegung, so dass schliesslich auch hier im Wesentlichen nur ein Gemisch aus Dreifach-Schwefelkalium und Kaliumsulfat als Endproduct resultirt.

Die Schwefelleber ist in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren, da bei Zutritt der Luft das darin enthaltene Dreifach-Schwefelkalium durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid eine Zersetzung erleidet, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel-Kaliumcarbonat, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat gebildet werden:

$3K^2S^3$	+	CO^2	+	H^2O	+	$7O$
Dreifach-Schwefelkalium		Kohlensäureanhydrid		Wasser		Sauerstoff

= K^2CO^3	+	$K^2S^2O^3$	+	K^2SO^4	+	H^2S	+	$5S$
Kaliumcarbonat		Kaliumthiosulfat		Kaliumsulfat		Schwefelwasserstoff		Schwefel

Die Schwefelleber nimmt dann in Folge dieser Zersetzung eine blassere, weissliche Färbung an.

Durch Säuren wird die Schwefelleber unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

a. *Kalium sulfuratum pro balneo.*

Darstellung. In einem geräumigen, gusseisernen, gut bedeckten Tiegel oder Grapen wird ein Gemisch aus 2 Thln. gereinigter Pottasche und 1 Thl. Schwefel bei gelindem Feuer so lange erhitzt, bis das Schäumen aufgehört hat und die Masse einen gleichförmigen Brei bildet. Dieselbe ist dann noch heiss auf eine eiserne Platte oder in einen eisernen Mörser auszugiessen, nach dem Erkalten in ein grobes Pulver zu zerstossen und sofort in gut verchliessbare, trockene Gefässse zu bringen.

Das auf obige Art gewonnene Präparat bildet eine trockene, in Folge eines kleinen Gehaltes an Schwefeleisen grüngelb gefärbte Masse, welche in destillirtem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand löslich ist.

b. *Kalium sulfuratum pro usu interno.*

Darstellung. Zur Darstellung dieses Präparates wird ein inniges Gemenge aus 2 Thln. reinen Kaliumcarbonats und 1 Thle. gereinigten Schwefels in einem bedeckten Porcellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die Masse alsdann in einen Porcellanmörser ausgegossen und nach dem Erkalten gepulvert.

Diese reine Schwefelleber bildet eine röthlichgelbe, nach Schwefelwasserstoff riechende Masse, welche an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. In ungefähr zwei Theilen destillirten Wassers muss sich dieselbe vollständig zu einer orangegelben, alkalischen Flüssigkeit lösen. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. ist das Präparat nur zum Theil löslich. Mischt man dagegen die im Verhältnisse von 1 : 3 bereitete wässerige Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proc., so mache sich keine Trübung bemerkbar: Kaliumsulfat. Ein weiterer Alkoholzusatz veranlasst eine Trübung, häufig auch die Bildung zweier Schichten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums werden wie die Kaliumverbindungen bereitet und gleichen denselben in ihren Eigenschaften.

Einfach-Schwefelnatrium: $Na^2S + 5H^2O$, wird erhalten, wenn man eine alkoholische Natriumhydroxydlösung (1 : 4) in zwei Theile theilt, den einen Theil dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und schliesslich den anderen Theil zufügt. Das Einfach-Schwefelnatrium scheidet sich hierbei zunächst als weisser, klein-krystallinischer Körper ab, der sich beim Erhitzen der Mischung auf 90° wieder löst, um sich dann in langen, prismatischen Krystallen wieder auszuscheiden. Unter gewissen Bedingungen krystallisirt das Einfach-Schwefelnatrium auch mit 9 Mol. Krystallwasser.

Das rohe Einfach-Schwefelnatrium, erhalten durch Glühen von 5 Thln. wasserfreiem Natriumsulfat und 25 Thln. Baryumsulfat mit 2 Thln. Holzkohle und 3 Thln. Steinkohle, und Auslaugen der zusammengesinterten Masse mit heissem Wasser, dient in der Gerberei als Enthaarungsmittel.

Natriumsulfhydrat: $NaSH$, wird in Lösung erhalten beim Sättigen von Natronlauge mit Schwefelwasserstoff.

Zweifach-Schwefelnatrium: $Na^2S^2 + 5H^2O$, bildet gelbe, zu strahligen Drusen gruppirte Krystalle.

Dreifach-Schwefelnatrium: $Na^2S^3 + 3H^2O$, scheidet sich bei —10° in dunkelgoldgelben, concentrisch gruppirten Krystallen ab.

Vierfach-Schwefelnatrium: $Na^2S^4 + 8H^2O$, krystallisirt bei — 15° C. in orangerothen Nadeln.

Fünffach-Schwefelnatrium: $Na^2S^5 + 8H^2O$, bildet bei —5° dunkelorangerothe Krystalle.

Das Zwei-, Drei-, Vier- und Fünffach-Schwefelnatrium werden durch Erwärmen von alkoholischer Einfach-Schwefelnatriumlösung mit den berechneten Schwefelmengen dargestellt.

Auch die Verbindungen des Ammoniums mit dem Schwefel haben mit denen des Kaliums eine grosse Aehnlichkeit.

Einfach-Schwefelammonium: $(NH^4)^2S$.

Diese Verbindung ist im reinen Zustande nicht mit Sicherheit bekannt. Sie soll in farblosen Krystallen entstehen, wenn 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoff bei — 18° C. auf einander einwirken. In wässeriger Lösung wird dieselbe erhalten, wenn man eine beliebige Menge wässerigen Ammoniaks in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil davon mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann den anderen zumischt. Eine solche Lösung bildet eine farblose, alkalische, nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechende, leicht zersetzbare Flüssigkeit:

$NH^4.OH$	+	H^2S	=	$NH^4.SH$	+	H^2O
Ammonium-hydroxyd		Schwefel-wasserstoff		Ammonium-sulfhydrat		Wasser
$NH^4.OH$	+	$NH^4.SH$	=	$(NH^4)^2S$	+	H^2O

Ammoniumsulfhydrat: $NH^4.SH$. Diese Verbindung scheidet sich in farblosen Nadeln oder Blättchen ab, wenn man alkoholische Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff sättigt:

NH^3	+	H^2S	=	NH^4SH
Ammoniak		Schwefel-wasserstoff		Ammonium-sulfhydrat

Die wässerige Lösung dieses Salzes — Schwefelammoniumlösung oder *Liquor Ammonii hydrosulfurati* — wird erhalten durch Sättigung einer wässerigen Ammoniaklösung (*Liquor Ammonii caustici*) mit Schwefelwasserstoff. Frisch bereitet ist diese Lösung farblos, bei Berührung mit der Luft färbt sie sich indessen sehr bald gelb, indem Zweifach-Schwefelammonium und Ammoniumthiosulfat gebildet werden:

$4NH^4.SH$	+	$5O$	=	$(NH^4)^2S^2$	+	$(NH^4)^2S^2O^3$	+	$2H^2O$
Ammonium-sulfhydrat		Sauerstoff		Zweifach-Schwefel-ammonium		Ammonium-thiosulfat		Wasser

Durch weitere Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Ammoniumhydrosulfidlösung schliesslich eine vollständige Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und Ammoniumsulfat gebildet wird:

$4NH^4.SH$	+	$10O$	=	$2(NH^4)^2SO^4$	+	$2S$	+	$2H^2O$
Ammonium-sulfhydrat		Sauerstoff		Ammonium-sulfat		Schwefel		Wasser

Um eine derartige Zersetzung der Schwefelammoniumlösung zu vermeiden, ist dieselbe in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Die wässerige Auflösung des Ammoniumsulfhydrats findet eine ausgedehnte Anwendung in der analytischen Chemie, sowohl um einzelne Schwefelmetalle, welche damit lösliche Doppelverbindungen eingehen, wie z. B. die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns, von anderen darin

nicht löslichen zu trennen, als auch um Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle abzuscheiden.

Fünffach-Schwefelammonium: $(NH^4)^2S^5$. Wird in einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfhydrat so viel Schwefel als möglich gelöst und die Flüssigkeit alsdann abwechselnd mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt sie schliesslich zu einer krystallinischen Masse, welche sich jedoch durch Erwärmen auf 40 bis 50° C. wieder löst. Beim langsamen Erkalten scheiden sich alsdann orangerothe Prismen von Ammoniumpentasulfid aus. Beim Aufbewahren in warmer, trockener Luft geht es in Ammoniak, Ammoniumsulfid und Ammoniumheptasulfid: $(NH^4)^2S^7$, über. Letzteres verbleibt in rubinrothen, ziemlich beständigen Krystallen.

Das Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelammonium sind im isolirten Zustande nicht bekannt.

Die Einfach-Schwefelalkalien und die Alkalisulfhydrate entwickeln auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff, ohne dabei Schwefel abzuscheiden, wogegen die Polysulfide durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden (siehe S. 165).

Gruppe der alkalischen Erdmetalle.

Die Gruppe der alkalischen Erdmetalle wird durch drei zweiwerthige Elemente, das Calcium: Ca, das Baryum: Ba, und das Strontium: Sr, gebildet. Man bezeichnet diese Elemente als alkalische Erdmetalle, weil ihre Sauerstoffverbindungen einestheils mit denen der Alkalimetalle, anderentheils aber auch mit denen anderer Metalle, welche man früher als Erden bezeichnete, eine gewisse Uebereinstimmung zeigen.

Die Metalle selbst besitzen einen starken Glanz und eine weisse oder goldgelbe Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie hart und ductil. Sie schmelzen erst bei Rothgluth. An trockener Luft sind die alkalischen Erdmetalle ziemlich unveränderlich, an feuchter Luft bekleiden sie sich jedoch schnell mit einer Schicht von Hydroxyd. Sie sind specifisch schwerer als Wasser und zersetzen dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden. An der Luft erhitzt, verbrennen die Metalle mit glänzendem Lichte zu Metalloxyden: alkalischen Erden. Letztere sind von weisser Farbe und besitzen eine erdige Beschaffenheit. Bei den gewöhnlichen Hitzegraden sind sie feuerbeständig.

Die Oxyde dieser drei alkalischen Erdmetalle sind stark basischer Natur und vereinigen sich in Folge dessen mit Wasser direct zu Hydroxyden: kaustischen alkalischen Erden. Letztere sind in Wasser löslich, wenn auch ungleich schwieriger als die entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle, sie besitzen alkalische Reaction und einen ätzenden, laugenhaften Geschmack. An der Luft ziehen die Oxyde und Hydroxyde der alkalischen Erdmetalle Kohlensäureanhydrid an und verwandeln sich in Folge dessen in kohlensaure Salze.

In ihren Verbindungen treten die alkalischen Erdmetalle, wie schon erwähnt, zweiwerthig auf. Die Salze derselben sind weiss oder farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Die Haloidverbindungen, mit Ausnahme der Fluorverbindungen, ebenso die salpetersauren und essigsauren Salze sind in Wasser leicht löslich, dagegen lösen sich die kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze in Wasser wenig oder gar nicht auf — Unterschied von den entsprechenden Salzen der Alkalimetalle. Letztere Verbindungen können daher durch Fällung mit

den entsprechenden Alkalisalzen aus den Salzlösungen abgeschieden werden. Durch Schwefelwasserstoff werden die Auflösungen der alkalischen Erdmetallsalze nicht gefällt; durch Schwefelammonium nur dann, wenn eine Säure vorhanden ist, die mit den alkalischen Erdmetallen unlösliche Salze bildet: Phosphorsäure, Oxalsäure. Ammoniumcarbonat scheidet die alkalischen Erdmetalle aus ihren löslichen Salzen in Gestalt von kohlensaurem Salze ab.

Calcium, Ca.

Atomgewicht 40, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das metallische Calcium ist zuerst im Jahre 1808 von Davy durch Elektrolyse aus dem Calciumoxyde abgeschieden worden. Im reinen Zustande wurde es in grösserer Menge von Bunsen und Matthiesen durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums erhalten.

Vorkommen. Das Calcium gehört zu den am meisten in der Natur verbreiteten Elementen. Es findet sich jedoch nirgends im metallischen Zustande, sondern stets nur in salzartigen Verbindungen. So kommt dasselbe vor in Verbindung mit Fluor als Fluorcalcium: CaF^2, — Flussspath —; mit Chlor als Chlorcalcium: $CaCl^2$, im Meer- und Mineralwasser, sowie als Doppelverbindung von Chlorcalcium mit Chlormagnesium im Tachhydrit: $CaCl^2 + 2MgCl^2 + 12H^2O$. Die verbreitetste Verbindung des Calciums ist das Calciumcarbonat: $CaCO^3$ (s. dort). In grösserer Menge findet sich das Calcium ferner als Calciumsulfat: $CaSO^4$, und führt dann im wasserfreien Zustande den Namen Anhydrid; im wasserhaltigen: $CaSO^4 + 2H^2O$, den Namen Gyps. Auch als Calciumphosphat (s. dort), und als Calciumsilicat, einem Bestandtheile vieler Silicate, kommt das Calcium in beträchtlicher Menge in der Natur vor.

Calciumsalze fehlen ferner nie unter den anorganischen Bestandtheilen der Pflanzen und der Thiere. Auch in der Sonnenatmosphäre, in einigen Fixsternen und in einigen Meteoriten ist dasselbe nachgewiesen worden.

Darstellung. Das metallische Calcium kann durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorcalcium mittelst des elektrischen Stromes, sowie durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium, oder durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium bereitet werden.

Eigenschaften. Das Calcium ist ein gelbes, stark glänzendes, dehnbares Metall vom specifischen Gewichte 1,55 bis 1,6. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, an feuchter Luft bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Wasser wird durch Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, ohne dass sich jedoch der Wasserstoff dabei entzündet. Das Calciummetall schmilzt bei Rothgluthhitze und verbrennt bei Luftzutritt mit intensiv gelbem Lichte.

Die Verbindungen des Calciums zeigen das im Vorstehenden für die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle erörterte Verhalten. Sie werden weiter erkannt durch folgende Reactionen.

Erkennung. Ammonium-, Kalium- und Natriumcarbonat fällen aus Calciumsalzlösungen amorphes, allmälig jedoch krystallinisch werdendes Calciumcarbonat: $CaCO^3$. Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus concentrirten Calciumsalzlösungen Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, aus. Ammoniak ruft keine Fällung hervor. Die sehr verdünnte Lösung der Calciumsalze wird durch verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze nicht gefällt: Unterschied von den Baryum- und Strontiumsalzen —; in concentrirten Lösungen entsteht jedoch ein weisser Niederschlag von Calciumsulfat: $CaSO^4 + 2H^2O$, welcher sich in viel Wasser, leichter noch in Säuren wieder auflöst. Calciumsulfatlösung, Gypswasser — veranlasst in den Lösungen der Calciumsalze keine Fällung. Oxalsäure oder oxalsaure Salze fällen die Calciumverbindungen in neutraler oder essigsaurer Lösung vollständig in Gestalt von Calciumoxalat: $CaC^2O^4 + H^2O$, welches in Wasser, Essigsäure und Oxalsäure unlöslich, löslich aber in Salzsäure und Salpetersäure ist. Die Gegenwart von freiem Ammoniak beschleunigt die Fällung. Die in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen sind zuvor in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch zu machen und dann mit Oxalsäurelösung oder der Lösung eines oxalsauren Alkalis zu versetzen. Sollte sich das betreffende Calciumsalz in Salzsäure nur schwierig und unvollständig lösen, oder sollte in der salzsauren Lösung durch Ammoniak eine Fällung verursacht werden — phosphorsaures, oxalsaures Calcium —, so koche man dasselbe einige Zeit lang mit concentrirter Natriumcarbonatlösung oder schmelze dasselbe mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats, wasche den Rückstand gut aus — im letzteren Falle, nachdem man die Schmelze mit heissem Wasser aufgeweicht hat — und löse denselben in Salzsäure auf. Die auf diese Weise erhaltene salzsaure Lösung ist dann, wie oben erörtert, zu prüfen.

Kaliumchromat, Kaliumdichromat und Kieselfluorwasserstoffsäure fällen Calciumsalze nicht: Unterschied von den Baryumsalzen. Ferrocyankalium scheidet aus der mit viel Chlorammonium versetzten Calciumsalzlösung allmälig einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ferrocyanammoniumcalcium ab.

Behufs Nachweisung des Calciums neben Baryum- und Strontiumverbindungen fälle man die beiden letzteren Basen zunächst durch verdünnte Schwefelsäure vollständig aus, filtrire den Niederschlag nach einiger Zeit ab, und setze zu dem Filtrate Kaliumoxalat und so viel Ammoniak, dass die umgeschüttelte Flüssigkeit danach riecht. Ein dadurch erzeugter Niederschlag zeigt die Gegenwart der Kalkerde an.

Die in Alkohol löslichen Calciumsalze: Chlorcalcium, Calciumnitrat — ertheilen der Alkoholflamme eine gelbrothe Farbe. Ebenso färben

auch die leichter zersetzbaren Calciumverbindungen, besonders das Chlorcalcium, die farblose Flamme gelbroth, wenn sie am Platindrahte in dieselbe eingeführt werden. Das Spectrum der Calciumflamme (s. Spectraltafel) enthält charakteristische grüne und orangegelbe Linien.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Calciums geschieht entweder als Calciumsulfat oder zweckmässiger als Calciumoxyd.

a) Um das Calcium als Calciumsulfat zu bestimmen, versetze man die betreffende Lösung mit einer zur Fällung genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure und alsdann mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols. Nach zwölfstündigem Stehen werde der Niederschlag abfiltrirt und mit einem Gemische aus 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlages schütte man denselben auf ein Stück Glanzpapier, verbrenne das Filter in der Platinspirale, befeuchte dann die in einen gewogenen Tiegel geschüttete Asche mit etwas verdünnter Schwefelsäure (um etwa gebildetes Schwefelcalcium in Calciumsulfat zurückzuführen), verjage die Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen, schütte dann den Niederschlag in den Tiegel und erhitze schliesslich bis zum schwachen Glühen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(136)}{CaSO^4} : \underset{(40)}{Ca} = \text{gefundene Menge } CaSO^4 : x.$$

b) Die gewöhnlichste Methode der Bestimmung des Calciums ist die der Abscheidung desselben als Calciumoxalat und des Ueberführens letzterer Verbindung durch starkes Glühen in Calciumoxyd. Zu diesem Behufe wird die betreffende Kalksalzlösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit einer genügenden Menge Ammoniumoxalatlösung versetzt und die Mischung an einen warmen Ort behufs vollständigen Absetzens gestellt. Es werden hierzu meistens einige Stunden erforderlich sein. Der Niederschlag ist alsdann abzufiltriren, auszuwaschen, zu trocknen und zu glühen. Letztere Operation geschieht in der Weise, dass man den Niederschlag und die Filterasche zunächst im Platintiegel schwach glüht, schliesslich aber dieselben im Gebläse oder im Hempel'schen Glühofen (siehe S. 442) bis zum anfangenden Weissglühen erhitzt. Der in dem gut bedeckten Tiegel zu wägende Rückstand besteht dann aus Calciumoxyd: CaO. In Ermangelung eines Gebläses oder Glühofens erhitze man das Calciumoxalat nur auf der Gas- oder Weingeistflamme zur dunkeln Rothgluth, befeuchte den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, verdampfe dieselbe im Wasserbade und erhitze schliesslich den Tiegel mässig auf der directen Flamme, jedoch nicht bis zum Glühen. Der Rückstand besteht in letzterem Falle aus Calciumcarbonat: $CaCO^3$.

Die Berechnung geschieht nach den Ansätzen:

$$\underset{(56)}{CaO} : \underset{(40)}{Ca} = \text{gefundene Menge } CaO : x$$

oder in letzterem Falle:

$$\underset{(100)}{CaCO^3} : \underset{(40)}{Ca} = \text{gefundene Menge } CaCO^3 : x.$$

Die Bestimmungsmethode b) giebt genauere Resultate als a), weil durch verdünnte Schwefelsäure, selbst bei Gegenwart von Alkohol, nicht alles Calcium als Calciumsulfat abgeschieden wird, sondern ein kleiner Theil davon in Lösung verbleibt.

Ueber die Trennung des Kalks von der Phosphorsäure siehe S. 325.

Baryum, Ba.

Atomgewicht: 137, zweiwerthig.

Geschichtliches. Scheele (1774) und kurz darauf Gahn (1775) erkannten, dass in dem Schwerspathe eine besondere Erde enthalten sei. Dieselbe würde anfänglich Schwererde, *Terra ponderosa*, später Baryt von βαρύς: schwer, genannt. Das Metall selbst ist zuerst von Bunsen und Matthiesen auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum dargestellt worden.

Vorkommen. Das Baryum findet sich in der Natur hauptsächlich in zwei Verbindungen, dem Baryumsulfat: $BaSO^4$, — Schwerspath — und dem Baryumcarbonat: $BaCO^3$, Witherit. Seltener findet sich das Baryum im Barytocoelestin: (Ba, Sr, Ca) SO^4, im Bàrytocalcit: (Ba, Ca) CO^3, im Psilomelan: (Mn, Ba) O + 2 MnO^2, in einigen Silicaten (Harmotom, Brewsterit, Hyolaphan), in einigen Feldspatharten, in der Asche einiger Holzpflanzen (Buchenholzasche), im Meerwasser, in der Kreuznacher Elisabethquelle etc.

Eigenschaften. Das durch Zersetzung des geschmolzenen Chlorbaryums mittelst des elektrischen Stromes dargestellte Baryum bildet ein gelbes, bei Rothgluth schmelzendes, nicht destillirbares Metall, welches sich an der Luft schnell oxydirt. Sein specifisches Gewicht beträgt 3,75.

Die Salze des Baryums zeichnen sich im Allgemeinen durch ein hohes specifisches Gewicht aus. Sie sind weiss oder farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Dieselben lösen sich theilweise in Wasser, theilweise erst auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure. In Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich ist nur das Baryumsulfat.

Erkennung. Die in Wasser oder in Säuren löslichen Baryumsalze werden erkannt durch die Fällbarkeit derselben mittelst löslicher schwefelsaurer Salze oder mittelst verdünnter Schwefelsäure. Selbst bei starker Verdünnung tritt hierdurch sofort eine weisse Trübung von gebildetem Baryumsulfat: $BaSO^4$, ein, welches sich allmälig als ein schweres Pulver zu Boden setzt. Auch Strontiumsulfatlösung verursacht eine Fällung von Baryumsulfat: Unterschied von den Strontiumverbindungen. Der hierbei entstehende Niederschlag von Baryumsulfat ist in verdünnten Säuren und Aetzalkalien unlöslich. Durch Natriumcarbonat wird er in der Kälte nicht verändert, durch anhaltendes Kochen oder durch Schmelzen damit wird er in Baryumcarbonat übergeführt.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus den Lösungen der Baryumsalze krystallinisches Kieselfluorbaryum: $BaSiF^6$, welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich ist. In verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst nach längerer Zeit; ein Zusatz

von Alkohol beschleunigt dieselbe. Strontium- und Calciumsalze werden durch Kieselfluorwasserstoffsäure nicht gefällt.

Kaliumdichromat und Kaliumchromat fällen aus den Lösungen der Baryumsalze gelbes Baryumchromat: $BaCrO^4$, welches in Wasser und Essigsäure unlöslich, löslich in Salzsäure und Salpetersäure ist. Strontium- und Calciumsalze werden in essigsaurer Lösung[1]) durch Kaliumdichromat und Kaliumchromat nicht gefällt. Gegen Ammonium-, Kalium- und Natriumcarbonat, gegen Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie gegen Ammoniak verhalten sich die Baryumsalze wie die Calciumsalze.

Lösliche oxalsaure Salze fällen aus den nicht zu verdünnten Lösungen der Baryumsalze weisses Baryumoxalat: $BaC^2O^4 + H^2O$, welches in Wasser und Essigsäure theilweise, vollständig in Salz- und Salpetersäure löslich ist.

Die in Säuren unlöslichen Baryumsalze sind zuvor durch anhaltendes und wiederholtes Kochen mit concentrirter Natriumcarbonatlösung oder besser durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge von wasserfreiem Natriumcarbonat in kohlensaures Salz überzuführen, dieses ist dann zunächst gut auszuwaschen und der Rückstand schliesslich zur weiteren Prüfung in Essigsäure oder in Salzsäure zu lösen.

Die leicht zersetzbaren Baryumsalze (z. B. Chlorbaryum, Baryumnitrat) färben die nicht leuchtende Flamme gelblich-grün; das Spectrum derselben ist durch mehrere grüne, eine orange und eine gelbe Linie ausgezeichnet (s. Spectraltafel).

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Baryums geschieht in Gestalt von Baryumsulfat: $BaSO^4$. Zu diesem Behufe versetze man die verdünnte Baryumsalzlösung zunächst mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, erhitze zum Kochen und füge so lange verdünnte Schwefelsäure zu, als dadurch noch eine weitere Trübung veranlasst wird. Nach dem vollständigen Absetzen werde der Niederschlag abfiltrirt, anhaltend mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(233)}{BaSO^4} : \underset{(137)}{Ba} = \text{gefundene Menge } BaSO^4 : x.$$

Strontium, Sr.

Atomgewicht 87,3, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Strontium hat seinen Namen erhalten von dem Strontianit: Strontiumcarbonat —, einem bei Strontian in Schottland vorkommenden Minerale. In demselben wurde von Craw-

[1]) Zu diesem Behufe mache man die Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak alkalisch und dann durch Essigsäure sauer.

ford 1790 und später von Hope und Klaproth 1793 eine neue eigenthümliche Erde erkannt. Das Metall selbst ist zuerst von Bunsen und Matthiesen durch Elektrolyse des Chlorstrontiums isolirt worden.

Vorkommen. Das Strontium findet sich in der Natur in Verbindungen, welche denen des Baryums entsprechen, nämlich als Strontiumsulfat: $SrSO^4$ — Cölestin — und als Strontiumcarbonat: $SrCO^3$ — Strontianit. In geringer Menge findet sich das Strontium in vielen Schwerspathsorten, im Gyps, im natürlich vorkommenden Calciumcarbonat, im Meerwasser, in den Salzsoolen, in einigen Mineralwässern etc.

Eigenschaften. Das durch Elektrolyse aus dem Chlorstrontium abgeschiedene Strontium ist ein gelbes, dehnbares Metall vom specifischen Gewichte 2,5. Die Salze des Strontiums haben mit denen des Baryums grosse Aehnlichkeit. Sie unterscheiden sich davon durch folgendes Verhalten.

Erkennung. Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumdichromat fällen Strontiumsalze nicht. Kaliumchromat scheidet nur aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen gelbes Strontiumchromat: $SrCrO^4$, ab. Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze (auch Gypswasser, zum Unterschiede von den Calciumsalzen) scheiden aus den verdünnten Lösungen der Strontiumsalze das Strontium erst allmälig als Strontiumsulfat: $SrSO^4$, ab, da letzteres in Wasser und verdünnten Säuren nicht so unlöslich ist, wie das Baryumsulfat. Das Strontiumsulfat wird durch Alkalicarbonate bei längerer Berührung schon in der Kälte in Strontiumcarbonat verwandelt.

Die Strontiumsalze färben die Flamme carminroth; durch Kobaltglas betrachtet erscheint dieselbe purpurroth. Das Spectrum der Strontiumflamme zeigt neben rothen und orangefarbenen Linien eine charakteristische blaue Linie (s. Spectraltafel).

Neben Baryum kann das Strontium entweder durch das Spectroskop erkannt werden, oder indem man die kohlensauren Salze beider Elemente in Salzsäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, welcher nur das Chlorstrontium, nicht dagegen das Chlorbaryum, aufnimmt. Die alkoholische Lösung angezündet, zeigt dann die charakteristische Rothfärbung. Qualitativ lässt sich die Scheidung auch derartig ausführen, dass man das Baryum in essigsaurer Lösung durch Kaliumdichromat ausfällt, und dann nach einigem Stehen das Strontium im Filtrate durch verdünnte Schwefelsäure nachweist. Vom Baryum und Calcium lässt sich das Strontium trennen, indem man die schwefelsauren Salze derselben mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat, unter zeitweiligem Umrühren, 6 bis 12 Stunden lang kalt stehen lässt. Man erhält auf diese Weise Strontium- und Calciumcarbonat, während das Baryumsulfat nicht verändert wird. Nach dem sorgfältigen Auswaschen behandelt man das Gemenge mit Salpetersäure, dampft die vom ungelöst bleibenden Baryumsulfat abfiltrirte Lösung zur Trockne ein und trennt das zurückbleibende Strontium- und Calciumnitrat durch Schütteln mit einem Gemische aus gleichen Theilen absoluten

Alkohols und Aethers. Hierin löst sich in der Kälte nur das Calciumnitrat, nicht dagegen das Strontiumnitrat.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Strontiums geschieht in Gestalt von Strontiumsulfat: $Sr S O^4$. Zu diesem Behufe wird die freie Salzsäure enthaltende Strontiumlösung zunächst mit einem halben Volum Alkohol und dann mit einer zur Fällung genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Strontiumsulfat wird nach dem vollständigen Absetzen abfiltrirt, mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(183,3)}{Sr S O^4} : \underset{(87,3)}{Sr} = \text{gefundene Menge } Sr S O^4 : x.$$

Verbindungen der alkalischen Erdmetalle.

1. Halogenverbindungen.

$Ca Cl^2 + 6 H^2 O$	$Ba Cl^2 + 2 H^2 O$	$Sr Cl^2 + 6 H^2 O$
Chlorcalcium	Chlorbaryum	Chlorstrontium

Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle werden durch Neutralisation der entsprechenden Carbonate mit Salzsäure dargestellt.

Chlorcalcium: $Ca Cl^2$.

Moleculargewicht: 111.

(In 100 Thln., Ca: 36,03; Cl: 63,97.)

Syn.: *Calcium chloratum*, *Calcaria muriatica*.

Vorkommen. Das Chlorcalcium findet sich in kleiner Menge im Meerwasser, sowie in manchen Mineralwässern vor. In Verbindung mit Chlormagnesium kommt das Chlorcalcium in Stassfurt als Tachhydrit: $Ca Cl^2 + 2 Mg Cl^2 + 12 H^2 O$, vor.

Geschichtliches. Der Rückstand von der Destillation des Salmiaks mit Aetzkalk wurde bereits im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus als *Sal ammoniacum fixum* bezeichnet. Das *Oleum calcis* des 17. Jahrhunderts bestand nur aus zerflossenem Chlorcalcium. Näher untersucht wurde dasselbe von Bergmann im 18. Jahrhundert.

Das Chlorcalcium wird im Grossen als Nebenproduct bei mehreren chemischen Processen gewonnen, so z. B. als Rückstand bei der Darstellung von Ammoniak aus Chlorammonium (siehe S. 509), bei der Darstellung des Kaliumchlorats (s. S. 515), bei der Darstellung der Ammoniaksoda, sowie bei der Erzeugung von Kohlensäureanhydrid aus Calciumcarbonat und Salzsäure (siehe S. 420).

Darstellung. Dampft man die auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Chlorcalciumlauge nach dem Klären in einem eisernen Kessel zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Schmelzen, so erhält man eine feste, krystallinische, mehr oder minder grau gefärbte, hygroskopische Masse, welche wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser bei vielen chemischen Operationen zum Entwässern und Trocknen Verwendung findet: rohes, geschmolzenes Chlorcalcium, *Calcium chloratum fusum crudum*.

Zur Darstellung von reinem Chlorcalcium löse man entweder reinen Marmor in reiner Salzsäure auf, oder man reinige die rohe Chlorcalciumlösung. In ersterem Falle übergiesse man in einer Porcellanschale 100 Thle. zerkleinerten, weissen, cararischen Marmors — Calciumcarbonat — mit 280 Thln. reiner officineller Salzsäure, erwärme, nachdem die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid aufgehört hat, im Wasserbade und filtrire die neutrale Lösung von dem Ungelösten ab:

$CaCO^3$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Calcium-carbonat (100)		Chlor-wasserstoff (73 = 292 v. 25 Proc.)		Chlor-calcium (111)		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

Um das käufliche rohe Chlorcalcium oder das aus unreinem Calciumcarbonat (Kreide oder gewöhnlichem Marmor) mittelst Salzsäure nach obigen Angaben bereitete Salz zu reinigen, versetze man die schwach salzsaure Lösung des letzteren mit soviel frisch bereitetem Chlorwasser, bis dieselbe danach riecht, lasse dieselbe damit einige Zeit stehen und füge dann Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu. An Stelle von Chlorwasser kann man auch zu der schwach salzsauren Lösung etwas Chlorkalk zufügen. Durch das Chlor wird das vorhandene Eisen und Mangan oxydirt, welche alsdann nebst dem vorhandenen Magnesiumsalze durch die überschüssige Kalkmilch als Oxydhydrate gefällt werden. Nachdem die Mischung mit der Kalkmilch einige Zeit gelinde erwärmt worden, filtrire man dieselbe und neutralisire das Filtrat mit Salzsäure.

Dampft man die auf die eine oder die andere Art gewonnene Lösung von reinem Chlorcalcium bis zur Salzhaut ein, so scheiden sich beim Abkühlen grosse, wasserhelle, säulenförmige Krystalle ab, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten: $CaCl^2 + 6H^2O$, reines, krystallisirtes Chlorcalcium, *Calcium chloratum purum crystallisatum*.

Lässt man diese Krystalle längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen, so verlieren sie 4 Mol. Wasser und verwandeln sich in eine weisse, sehr hygroskopische Masse von der Zusammensetzung: $CaCl^2 + 2H^2O$. Dieses Salz ist der Hauptbestandtheil des Präparates, welches früher als *Calcium chloratum siccum* im arzneilichen Gebrauche war. Letzteres Präparat wird auch erhalten, wenn man die reine Chlorcalciumlösung unter stetem Umrühren so weit eindampft, bis sie sich in ein krümliches Pulver verwandelt. Man lasse dasselbe dann erkalten und bringe die Masse nach dem Zerreiben schnell in gut verschliessbare, trockene Gefässe. Das Eindampfen ist in einer Porcellan- oder Silberschale vorzunehmen. Ein derartig dargestelltes Präparat bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches noch 20 bis 25 Proc. Wasser enthält.

Setzt man das Erhitzen des theilweise entwässerten Chlorcalciums: $CaCl^2 + 2H^2O$, weiter fort, so entweichen unter Schäumen noch die letzten 2 Mol. Wasser, welche in dem *Calcium chloratum siccum* vorhanden sind, und es bleibt wasserfreies, bei Rothgluth schmelzendes Chlorcalcium zurück. Ist das Chlorcalcium schliesslich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, so wird es auf trockne Platten ausgegossen, nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen und in gut ver-

schliessbare Gefässe gethan. Das derartig dargestellte Chlorcalcium: *Calcium chloratum purum fusum* — bildet weisse, durchscheinende, krystallinische Massen, welche sich meistens mit schwach alkalischer Reaction zu einer etwas trüben Flüssigkeit in Wasser lösen, da bei dem Schmelzen eine kleine Menge von dem Chlorcalcium in Calciumoxyd verwandelt wird, welches die Bildung von basischem, in Wasser unlöslichem Chlorcalcium veranlasst.

Eigenschaften. Das krystallisirte Chlorcalcium bildet grosse, hexagonale, oft gestreifte Säulen von der Formel $CaCl^2 + 6 H^2O$. Die Krystalle sind an der Luft sehr zerfliesslich. Beim Auflösen derselben in Wasser, noch mehr beim Vermischen derselben mit Schnee oder Eis, macht sich eine starke Temperaturerniedrigung bemerkbar — bis zu — 45°. Erwärmt man die Krystalle, so schmelzen sie zunächst bei 29° in ihrem Krystallwasser, steigt dann die Temperatur bis auf 200°, so verlieren dieselben fast das gesammte Krystallwasser, indem sie sich in eine weisse, poröse Masse verwandeln. In letzterer Form: poröses Chlorcalcium, eignet sich dasselbe besonders als Trockenmaterial. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das krystallisirte Chlorcalcium 4 Mol. Krystallwasser. Ueber 200° erhitzt verliert das Chlorcalcium noch die letzten Reste des Krystallwassers und schmilzt schliesslich bei Rothgluthhitze (723°). Das specifische Gewicht des krystallisirten Chlorcalciums beträgt 1,612, das des geschmolzenen, wasserfreien Salzes 2,205.

Wegen der grossen Begierde, mit der das Chlorcalcium Wasser anzieht, findet sowohl das entwässerte rohe, als auch das entwässerte reine Salz, namentlich in poröser Form, eine häufige Anwendung zum Trocknen und Entwässern.

Das geschmolzene Chlorcalcium löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung (vergl. S. 27). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 66 Thle. $CaCl^2$, von 99° 154 Thle. $CaCl^2$ zu einer Flüssigkeit von bitterem, scharf salzigem Geschmacke.

Auch in Alkohol ist das Chlorcalcium löslich; es geht sogar mit Alkohol eine krystallisirbare Verbindung ein, welche weit über 100° noch nicht zerlegt wird, durch Wasser aber in ihre Componenten zerfällt. In Aether ist das Chlorcalcium unlöslich.

Anwendung. Das wasserfreie Chlorcalcium dient, wie bereits erwähnt, zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten, das wasserhaltige Salz als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Calciumverbindungen. Concentrirte Chlorcalciumlösungen dienen als Bäder von höherem Siedepunkte: eine Lösung von 50 Thln. $CaCl^2$ in 100 Thln. Wasser siedet bei 112° C., und eine Lösung von 100 Thln. $CaCl^2$ in 100 Thln. Wasser bei 128° C.

Prüfung. Das reine Chlorcalcium sei trocken und ungefärbt. In der doppelten Menge Wassers löse es sich zu einer klaren, neutralen (*Calcium chloratum crystallisatum* und *siccum*) oder doch nur sehr wenig trüben und schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf (*Calcium chloratum fusum*). Die klare wässerige Chlorcalciumlösung werde weder durch Vermischen mit dem doppel-

ten Volum Alkohol getrübt: andere Salze —, noch durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder von Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Ammoniakflüssigkeit oder von Kalkwasser eine Trübung: Magnesium-, Aluminiumverbindungen. Löst sich der durch Ammoniakflüssigkeit entstandene Niederschlag auf Zusatz von Chlorammoniumlösung vollständig wieder auf, so bestand er aus Magnesiumhydroxyd; löst er sich darin nicht, wohl aber in Natronlauge, so rührt derselbe von einem Gehalte an Aluminiumsalz her.

Specifisches Gewicht der wässerigen Chlorcalciumlösung bei 15^0, nach Gerlach:

Proc. $CaCl^2$:	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Specif. Gew.:	1,0085	1,0426	1,0869	1,1336	1,182	1,2336	1,2879	1,3443	1,4033

Chlorbaryum: $BaCl^2 + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 244.

(In 100 Thln., Ba: 56,15, Cl: 29,09, H^2O: 14,76.)

Syn.: *Baryum chloratum*, *Baryta muriatica*, *Terra ponderosa salita*.

Geschichtliches. Das Chlorbaryum ist 1775 durch Scheele entdeckt. Bergmann erkannte es als Reagens auf Schwefelsäure. Arzneilich wurde es von Crawford 1787 angewendet.

Darstellung. Das Chlorbaryum kann ähnlich, wie das Chlorcalcium, durch Auflösen des natürlich vorkommenden Baryumcarbonats — Witherits — in Salzsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Krystallisation erhalten werden. An Stelle des Witherits bedient man sich zur Chlorbaryumgewinnung häufig auch des Schwefelbaryums, welches sich leicht durch Glühen eines innigen Gemisches von fein gepulvertem Baryumsulfat — Schwerspath —, Kohle und etwas Mehl oder Oel erhalten lässt:

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO$$

Baryumsulfat + Kohle = Schwefelbaryum + Kohlenoxyd

$$BaS + 2HCl = BaCl^2 + H^2S$$

Schwefelbaryum + Chlorwasserstoff = Chlorbaryum + Schwefelwasserstoff

Auch die Manganchlorür: $MnCl^2$, enthaltenden Rückstände der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure (s. S. 202) werden zur Gewinnung von Chlorbaryum verwendet, indem man diese Lösungen mit fein gepulvertem Schwerspath und Kohle eindampft und die trockene Masse in Flammenöfen glüht:

$$BaSO^4 + MnCl^2 + 4C = BaCl^2 + MnS + 4CO$$

Baryumsulfat + Manganchlorür + Kohle = Chlorbaryum + Schwefelmangan + Kohlenoxyd

Eigenschaften. Das Chlorbaryum bildet farblose, glänzende, luftbeständige, rhombische Tafeln oder Schuppen von unangenehm bitter-

salzigem Geschmacke. Dasselbe ist wie alle in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Baryumsalze giftig. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 15° 3,05. Ueber Schwefelsäure verliert das krystallisirte Chlorbaryum 1 Mol., bei 120° beide Molecüle Krystallwasser, bei Rothgluthhitze schmilzt das wasserfreie Salz. Wird das Chlorbaryum bei Luftzutritt geschmolzen, so reagirt es nach dem Erkalten in Folge der Bildung basischen Salzes alkalisch. Im Wasserdampfe geglüht, entwickelt es schon vor dem Schmelzen Chlorwasserstoff. Entwässertes Chlorbaryum nimmt bei der Aufbewahrung an der Luft allmälig wieder 2 Mol. Wasser auf.

In kaltem Wasser ist das Chlorbaryum in etwas weniger als $2^1/_2$ Thln., in kochendem in etwas weniger als $1^1/_2$ Thln. löslich. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 43 Thle., 100 Thle. Wasser von 105°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 78 Thle. des krystallisirten Salzes auf. In concentrirter Salzsäure und in absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

Anwendung. Das Chlorbaryum dient als Reagens auf Schwefelsäure, als Mittel gegen Kesselstein (zur Zersetzung des Gypses), zur Darstellung von Permanentweiss etc.

Prüfung. Die Reinheit des Chlorbaryums charakterisirt sich, ausser durch vorstehende Eigenschaften, noch durch folgendes Verhalten:

Dasselbe sei in Wasser zu einer klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit löslich, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert wird: Metalle.

Chlorcalcium, Chlorstrontium. Einige Gramme des fein zerriebenen Salzes werden in der Kälte mit der mehrfachen Menge absoluten Alkohols geschüttelt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibe kein zerfliessliches Salz: Chlorcalcium —, noch zeige der Alkohol beim Abbrennen eine Rothfärbung: Chlorstrontium. Der nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszuges etwa hinterbleibende Rückstand kann nach dem Auflösen desselben in Wasser noch direct auf Strontium durch Gypswasser und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure geprüft werden. Eine meist erst nach längerer Zeit eintretende weisse Trübung würde die Anwesenheit des Strontiums darthun. Nachdem alles Strontium als schwefelsaures Salz vollkommen ausgefällt ist, wozu ein längeres Stehenlassen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erforderlich ist, kann die filtrirte Flüssigkeit auch noch direct mittelst Ammoniumoxalat, nachdem sie zuvor mit Ammoniak alkalisch gemacht worden war, auf Kalk geprüft werden.

Alkalien. Die mit verdünnter Schwefelsäure vollständig von Baryum befreite Lösung hinterlasse beim Verdunsten keinen festen Rückstand.

Specifisches Gewicht wässeriger Chlorbaryumlösung bei 15° C. nach Gerlach:

Procent $BaCl^2$:	1	5	10	15	20
Specif. Gewicht:	1,0092	1,0458	1,0951	1,1485	1,2061

Chlorstrontium: $SrCl^2 + 6H^2O$. Das Chlorstrontium wird entsprechend dem Chlorbaryum dargestellt. Das Salz krystallisirt in nadelförmigen Krystallen des hexagonalen Systems, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Krystalle zerfliessen an feuchter Luft.

Die Verbindungen der Metalle der alkalischen Erden mit Brom: $CaBr^2$, Bromcalcium; $BaBr^2 + 2H^2O$, Brombaryum; $SrBr^2 + 6H^2O$, Bromstrontium, und die Verbindungen mit Jod: CaJ^2, Jodcalcium; $BaJ^2 + 2H^2O$, Jodbaryum; $SrJ^2 + 6H^2O$, Jodstrontium, werden durch Neutralisation der betreffenden kohlensauren Salze mit Brom- resp. Jodwasserstoffsäure bereitet. Diese Verbindungen sind, mit Ausnahme der des Baryums, welche in rhombischen Tafeln krystallisiren, ihrer Zerfliesslichkeit wegen nur schwierig krystallisirbar.

Fluorcalcium: CaF^2. Das Fluorcalcium findet sich in der Natur als Flussspath in derben Massen oder krystallisirt in Formen des regulären Systems (Würfel, Octaëder). In kleiner Menge findet sich dasselbe ferner in der Asche der Pflanzen, in den Knochen und in dem Schmelze der Zähne. Gelöst kommt das Fluorcalcium vor in einigen Mineralwässern (Karlsbad), im Meerwasser und im thierischen Körper.

Der natürlich vorkommende Flussspath ist durch Beimengungen meist gefärbt (gelb, grün, blau, roth). In Wasser ist das Salz nahezu unlöslich. Nach dem gelinden Erwärmen phosphorescirt das natürliche Salz; stärker erhitzt, schmilzt es. Der Flussspath dient als Flussmittel bei hüttenmännischer Verarbeitung von Erzen, sowie als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Fluorverbindungen.

Die Oxyde der alkalischen Erdmetalle, die „alkalischen Erden“, entstehen beim Glühen der entsprechenden Carbonate oder der Nitrate. Die Superoxyde werden gebildet beim Erhitzen der Oxyde im Sauerstoffstrome.

2. Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen.

Die alkalischen Erdmetalle verbinden sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen:

$$\overset{II}{M}O : \text{Oxyde},$$

$$\overset{II}{M}O^2 : \text{Superoxyde}.$$

Von diesen Sauerstoffverbindungen liefern die Oxyde beim Zusammenbringen mit Wasser Oxydhydrate oder Hydroxyde, „die kaustischen alkalischen Erden“, von der Zusammensetzung $\overset{II}{M}(OH)^2$ ($\overset{II}{M} = Ca$, Ba, Sr). Auch von den Superoxyden sind Verbindungen mit Wasser bekannt. Denselben kommt die allgemeine Formel $\overset{II}{M}O^2 + 8H^2O$ zu.

CaO	BaO	SrO
Calciumoxyd	Baryumoxyd	Strontiumoxyd
$Ca(OH)^2$	$Ba(OH)^2 + 8H^2O$	$Sr(OH)^2 + 8H^2O$
Calciumhydroxyd	Baryumhydroxyd	Strontiumhydroxyd

Calciumoxyd: CaO.

Moleculargewicht: 56.

(In 100 Thln., Ca: 71,43, O: 28,57.)

Syn.: *Calcium oxydatum*, *Calcaria*, *Calcaria usta*, *Calx viva*, *Calx caustica*, Kalk, Kalkerde, Aetzkalk, ungelöschter Kalk.

Geschichtliches. Die Bereitung des Aetzkalks durch Brennen von Muschelschalen und Kalkstein war bereits im Alterthume bekannt, ebenso die Verwendung desselben zur Herstellung von Mörtel.

Das Calciumoxyd findet sich in der Natur nicht fertig gebildet; es wird erhalten durch Glühen des Calciumcarbonats bei Luftzutritt, um das entweichende Kohlensäureanhydrid beständig fortzuführen:

$$\underset{\text{Calcium-carbonat}}{CaCO^3} = \underset{\text{Calcium-oxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2}$$

In gut bedecktem Tiegel wird das Calciumcarbonat nur sehr unvollständig durch Glühen zerlegt; in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid wird das Calciumcarbonat sogar bei den höchsten Temperaturen nicht verändert. Je nach dem Materiale, welches in Gestalt von Calciumcarbonat zur Darstellung des Aetzkalks angewendet wird, erhält man ein Präparat von grösserer oder geringerer Reinheit.

Gewöhnlicher, roher Aetzkalk. Der gewöhnliche Aetzkalk findet zur Bereitung von Mörtel, sowie in der chemischen Technik eine ausgedehnte Verwendung. Zu diesem Behufe wird der Aetzkalk in besonders construirten Oefen — Kalköfen — durch Glühen des natürlich vorkommenden Calciumcarbonats (Kalkstein, Kreide, Marmor) erhalten — Brennen des Kalks. Die dazu verwendeten Oefen haben verschiedene Gestalt und verschiedene Einrichtung. Man unterscheidet Kalköfen mit unterbrochenem Brande (periodische oder discontinuirliche) und solche mit ununterbrochenem Brande (continuirliche). Beide Oefen haben eine eiförmige oder cylindrische Gestalt und sind aus feuerfesten Steinen aufgebaut. Die Oefen mit unterbrochenem Betriebe haben entweder unten einen Rost, oder man baut, wie es meistentheils der Fall ist, aus grösseren Kalksteinstücken in dem unteren Theile derselben ein Gewölbe, welches als Feuerraum dient und die übrigen Kalksteinstücke trägt, mit denen der Ofen bis oben hin angefüllt wird (Fig. 143, a. f. S.). In den durch das Gewölbe gebildeten Feuerraum bringt man alsdann Holz oder Kohlen in hinreichender Menge und erhitzt hierdurch den Ofen so lange, bis aller Kalkstein in Aetzkalk verwandelt ist, welcher dann nach dem Abkühlen herausgenommen wird. Bei den Oefen mit continuirlichem Brande befinden sich meist die Feuerungen seitlich um den Ofen herum, *ab* (Fig. 144), so dass nur das in dem unteren Theile des letzteren befindliche Calciumcarbonat, welches direct von der Flamme und den heissen Gasen der Feuerung getroffen wird, in Aetzkalk verwandelt wird. Der fertige Aetzkalk wird alsdann unten (bei *f*) herausgezogen, während von oben neuer Kalkstein zum Brennen niedersinkt, so dass sich der Process continuirlich fortsetzt.

An Stelle der Kohlenfeuerung findet gegenwärtig bei den continuirlichen Kalköfen Gasfeuerung Verwendung. Das Gas wird in besonderen Generatoren entwickelt, durch seitliche Oeffnungen in den Kalkofenschacht geleitet, daselbst entzündet und durch Luftzufuhr zu energischer Verbrennung angefacht.

Fig. 143.

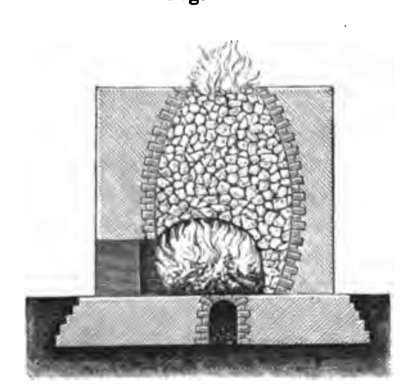
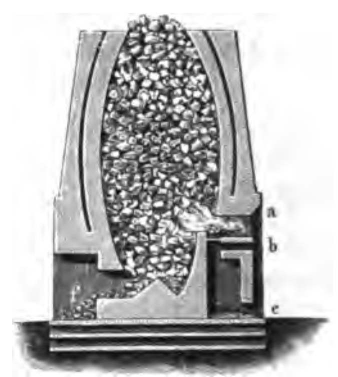


Fig. 144.



In neuerer Zeit findet auch der von Hoffmann und Licht construirte Ringofen, welcher auch zum Brennen von Ziegeln, Töpferwaaren etc. dient, vielfach zum Kalkbrennen Anwendung.

Reiner Aetzkalk, gebrannter Marmor. Zur Darstellung von reinem Calciumoxyd glüht man rein weissen, cararischen Marmor in haselnussgrossen Stücken oder reinen Kalkspath in einem Tiegel, dessen Boden durchlöchert ist, damit die Masse von einem Gasstrome durchdrungen und das entwickelte Kohlensäureanhydrid weggeführt wird (siehe oben). Auch durch Einbringen einiger Stücke Holzkohle lässt sich schnell eine Zersetzung des Calciumcarbonats durch Glühen bewirken, indem durch die glühende Kohle ein Theil des gebildeten Kohlensäureanhydrids zu Kohlenoxyd reducirt wird, welches dann das übrige Kohlensäureanhydrid mit sich fortführt und so bewirkt, dass das Calciumcarbonat vollkommen in Calciumoxyd verwandelt wird.

Eigenschaften. Das reine Calciumoxyd — der gebrannte Marmor — ist eine weisse, amorphe Masse, welche selbst bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar ist. Dasselbe geräth jedoch dabei ins Glühen und strahlt ein sehr intensives Licht aus (s. S. 116). Das specifische Gewicht des amorphen Calciumoxyds beträgt 3,1, das des krystallinischen, durch Glühen von Calciumnitrat erhaltenen Calciumoxyds 3,25. Der gewöhnliche Aetzkalk besitzt eine mehr oder minder grauweisse Farbe in Folge der Beimengungen von Thon, Sand, Eisenoxyd etc., welche in dem zu seiner Darstellung verwendeten Materiale meist enthalten sind.

Beim Liegen an der Luft zerfällt der Aetzkalk allmälig zu einem lockeren Pulver — zerfallener Kalk —, indem er zunächst Wasser anzieht und sich in Folge dessen in pulveriges Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, verwandelt, welches seinerseits dann durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid allmälig in Calciumcarbonat: $CaCO^3$, übergeht. Besprengt

man den Aetzkalk mit Wasser, so wird dasselbe zunächst in Folge der Porosität des Kalks begierig aufgesogen, nach kurzer Zeit beginnt jedoch eine chemische Einwirkung, indem sich das Calciumoxyd mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschten Kalk) vereinigt und in Folge dessen ein lockeres, weisses Pulver gebildet wird — Löschen des Kalkes:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2}$$

Dieser Process ist von so lebhafter Wärmeentwickelung begleitet, dass ein Theil des hinzugefügten Wassers als Wasserdampf entweicht.

Das Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, bildet ein lockeres, weisses, amorphes Pulver von alkalischer Reaction und alkalischem Geschmacke, welches in Wasser nur wenig löslich ist. In kaltem Wasser löst es sich etwa im Verhältniss von 1:700 bis 800, in kochendem nur im Verhältniss von etwa 1 : 1300. Eine derartige wässerige Lösung — Kalkwasser — reagirt alkalisch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäureanhydrid an und erleidet in Folge dessen eine milchige Trübung von gebildetem Calciumcarbonat. Lässt man eine wässerige Lösung des Calciumhydroxyds im Vacuum verdunsten, so scheidet sich dasselbe in kleinen wasserfreien, durchsichtigen, hexagonalen Krystallen aus, welche die gleiche Zusammensetzung wie die amorphe Verbindung besitzen. Mit wenig Wasser angerührt, liefert das Calciumhydroxyd eine weisse teigige Masse: Kalkbrei —, mit mehr Wasser eine milchartige Flüssigkeit: Kalkmilch —, welche bei ruhigem Stehen das suspendirte Calciumhydroxyd wieder absetzt, während die überstehende klare Flüssigkeit: Kalkwasser —, Calciumhydroxyd in Lösung enthält. Geglüht verwandelt sich das Calciumhydroxyd wieder in Calciumoxyd und Wasser.

Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Calciumhydroxyd zieht an der Luft Kohlensäureanhydrid an, und verwandelt sich in Folge des dadurch gebildeten Calciumcarbonats allmälig in eine mehr oder minder feste Masse:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} = \underset{\text{Calcium-carbonat}}{CaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Letztere Umwandlung findet namentlich dann mit ziemlicher Schnelligkeit statt, wenn man dem Kalkbrei Sand beimengt, und man hierdurch einestheils die Oberfläche vergrössert, anderentheils, indem die erhärtende Masse hierdurch porös gemacht wird, den Zutritt der Luft in das Innere des Gemisches erleichtert. Auf dieser Veränderung, welche das Calciumhydroxyd an der Luft erleidet, beruht die Anwendung desselben als Luftmörtel. Den für Hochbauten gewöhnlich angewendeten aus einem Gemische von Calciumhydroxyd, Sand und Wasser bestehenden Mörtel bezeichnet man als Luft- oder gewöhnlichen Mörtel.

Das Erhärten desselben ist im Wesentlichen auf die Bildung von Calciumcarbonat zurückzuführen, wenn auch wohl mit der Zeit eine

Bildung einer geringen Menge von Calciumsilicat, in Folge der Einwirkung des Calciumhydroxyds auf den Sand, stattfindet.

Verwendet man zur Bereitung des Aetzkalks ein Material, welches reich an Kieselsäure und Thon (Aluminiumsilicat) ist, so erhält man ein Product, welches beim Besprengen mit Wasser sich nur wenig erhitzt, und nur sehr langsam einen „mageren" (sich körnig anfühlenden), zur Herstellung von Luftmörtel wenig geeigneten Brei liefert — todtgebrannter Kalk. Wird ein derartiger an Kieselsäure und Aluminiumsilicat reicher Kalk nach dem Brennen fein gepulvert und dann mit Wasser angerührt, so erhärtet derselbe zu einer steinharten Masse, auf welche Wasser weiter keinen Einfluss hat, ja welche um so fester wird, je länger sie mit Wasser in Berührung bleibt. Diese, besonders zu Wasserbauten geeigneten Mörtel bezeichnet man als hydraulische Mörtel oder Cemente. Solche Cemente finden sich theils schon fertig gebildet, durch vulkanische Hitze gebrannt, in der Natur vor — Trass, Puzzuolanerde, Santorin[1] —, theils werden sie künstlich durch Brennen natürlich vorkommender thoniger Kalksteine: Romancemente, oder durch Brennen eines künstlichen Gemisches aus Kalkstein oder aus Aetzkalk mit Thon erzeugt: Portlandcemente. Es bestehen diese Cemente im Wesentlichen aus Calcium- und Aluminiumsilicaten, welche im fein vertheilten Zustande, nachdem sie zuvor durch Glühen aufgelockert sind, die Fähigkeit besitzen, bei Berührung mit Wasser, vermuthlich in Folge Bildung von wasserhaltigen Calcium-Aluminiumsilicaten und Calciumaluminaten, zu einer festen Masse zu erstarren.

Prüfung der Kalksteine. Die Brauchbarkeit des Kalksteins zur Darstellung von Aetzkalk ergiebt sich durch folgende Merkmale: Eine Durchschnittsprobe löse sich in Salzsäure möglichst vollständig auf; der Rückstand ergiebt die Menge von Thon und Sand. Im Glasröhrchen erhitzt, gebe der gepulverte Kalkstein nur Spuren von Wasser ab; eine Schwärzung und gleichzeitige Entwickelung eines bituminösen Geruchs weist auf organische Substanzen (Bitumen) hin. Die salzsaure Lösung werde ferner qualitativ auf Aluminium, Eisen, Magnesium, Schwefelsäure und vielleicht auf Alkalien geprüft. Die Menge dieser Verunreinigungen, namentlich die des Magnesiums, sei eine möglichst geringe.

Behufs quantitativer Prüfung glühe man 1 bis 1,5 g des fein gepulverten, zuvor bei 100 bis 110° C. getrockneten Kalksteines im Platintiegel, bestimme alsdann darin durch Aufschliessen mit Salzsäure (s. S. 441) die Menge der Kieselsäure, im Filtrate oxydire man das Eisen durch Erwärmen mit etwas Chlor- oder Bromwasser, füge noch etwas Salmiaklösung zu und fälle Eisen und Aluminium durch Ammoniak im geringen Ueberschusse. Nach dem Auswaschen werde dieser Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung abermals mit Ammoniak gefällt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen ergiebt sich hieraus die Menge von $Fe^2O^3 + Al^2O^3$. Der Eisengehalt kann

[1]) Diese Materialien geben an sich keinen Mörtel, dagegen liefern sie, im fein gemahlenen Zustande dem Kalkbrei zugesetzt, einen hydraulischen Mörtel, welcher zwar langsam erhärtet, aber doch sehr fest wird.

nöthigenfalls in einer besonderen Probe des Kalksteins maassanalytisch bestimmt und die Menge des Al^2O^3 dann aus der Differenz ermittelt werden.

Aus den ammoniakalischen Filtraten des Eisen- und Aluminiumniederschlages bestimme man das Calcium durch Fällen mit Oxalsäure (s. S. 597) und aus dem Filtrat hiervon das Magnesium durch Zusatz von Natriumphosphat (s. dort).

Ein einfaches Mittel zur Beurtheilung der Qualität des Kalksteins ist auch das Probebrennen (vergl. gebrannter Marmor) und die darauf folgende Prüfung des gebildeten Aetzkalks.

Prüfung des Aetzkalks. Die gute Beschaffenheit des Aetzkalks kennzeichnet sich durch folgende Merkmale:

Derselbe bilde weisslichgraue, poröse, beim Anschlagen mit einem harten Gegenstande klingende Stücke, welche mit einem halben Theile Wasser besprengt sich schnell stark erhitzen und zu einem weissen Pulver zerfallen. Mit einer grösseren Menge Wasser angerührt, liefere letzteres einen dicken, vollkommen gleichmässigen Brei, der in verdünnter Salpetersäure, ohne Brausen, nahezu vollständig löslich ist.

Prüfung des Portlandcementes. Die Güte des Portlandcementes ist abhängig von der geeigneten Beschaffenheit der Rohmaterialien, namentlich des Thons, von der möglichst innigen und gleichmässigen Mischung der Bestandtheile in dem richtigen Verhältnisse, von der Temperatur beim Brennen und der feinen Vertheilung des fertigen Products.

Als Verfälschungsmittel des Cements dienen besonders die fein gemahlenen Hohofenschlacken, welche ebenfalls hydraulische Eigenschaften in gewissem Grade besitzen, sowie bisweilen auch fein gemahlener Kalkstein und Kreide. Guter Cement löst sich in concentrirter Salzsäure vollständig oder nahezu vollständig ohne Aufbrausen zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit. Hierbei entwickele sich kein oder doch nur ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff. Bei Gegenwart von Hohofenschlacke tritt starker Schwefelwasserstoffgeruch, bisweilen auch eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel auf. Zur Erkennung eines Zusatzes von Hohofenschlacke zum Portlandcement dienen nach Fresenius noch folgende Merkmale: 1) Das specifische Gewicht betrage im Miuimum 3,1 (zu bestimmen mittelst des Pyknometers unter Anwendung von Terpentinöl). 2) Der Glühverlust übersteige 2,6 Proc. nicht. 3) 1 g Cement mit 100 ccm Wasser 10 Minuten lang geschüttelt, liefere ein Filtrat, von dem 50 ccm 4 bis 6,2 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zur Neutralisation gebrauchen; Schlackenmehl erfordert unter diesen Bedingungen nur 0,7 bis 1 ccm. 4) 1 g fein gepulverter Cement mit 30 ccm Normalsalzsäure und 70 ccm Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt, liefere ein Filtrat, von dem 50 ccm zur Sättigung 4,7 bis 6,1 ccm Normalkalilauge gebrauchen; Schlackenmehl erfordert mehr. 5) 1 g feingepulverten Cements mit 150 ccm einer Mischung aus 1 Thle. verdünnter Schwefelsäure (specif. Gewicht 1,12) und 2 Thln. Wasser behandelt und die Mischung hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (etwa 4,0 : 1000) bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt, erfordere hierzu nur 0,8 bis 2,8 mg $K^2Mn^2O^8$; Schlackenmehle erfordern hierzu 45 bis 75 mg $K^2Mn^2O^8$.

Zusammensetzung einiger Cemente (nach Feichtinger).

	CaO	MgO	Al^2O^3	Fe^2O^3	K^2O	Na^2O	SiO^2	SO^3	S	H^2O
Puzzuolanerde (ital.) .	1,9	—	21,0	4,7	3,6	7,1	59,1	—	—	—
Trass (Brohl) . . .	1,5	1,3	18,3	3,8	4,2	3,5	53,1	—	—	12,6
Santorin	3,0	1,3	13,7	4,3	2,8	4,2	66,4	—	—	4,1
Hohofenschlacke . .	36,0	—	15,4	1,3	2,3	—	40,1	—	1,0	—
Desgleichen	26,4	2,0	18,6	2,4	—	—	50,0	—	0,7	—
Romancement (Bayerischer) . . .	45,0	1,5	7,2	6,2	0,5	0,6	32,6	1,2	—	0,7
Desgleichen	50,4	1,3	5,4	8,7	0,5	0,7	25,3	1,1	—	1,4
Portlandcemente:										
White & Brothers .	59,0	0,8	6,9	3,4	0,7	0,9	24,1	1,6	—	—
Englischer	54,1	0,8	7,8	5,3	1,1	1,6	22,2	1,0	—	1,0
Stettiner	62,8	1,1	5,3	2,0	1,27		23,2	0,8	—	—
Stern	61,6	1,2	6,2	2,1	0,8	0,5	24,2	—	—	—
Französischer	60,9	—	7,4	4,5	—	—	25,4	—	—	—
Bremer	57,2	1,3	9.2	5,1	0,6	0,7	23,4	0,6	—	0,5
Kufsteiner	55,8	1,6	8,9	6,0	0,7	1,1	23,5	1,8	—	—
Lüneburger	62,0	1,1	6,5	2,8	0,6	1,7	22,6	1,2	—	—

Kalkwasser.

Syn.: *Aqua calcariae, Aqua calcariae ustae, Aqua calcis, Calcaria soluta.*

Darstellung. 1 Thl. guter gebrannter Kalk wird mit 1 Thle. Wasser befeuchtet und das nach dem Zerfallen resultirende feine Pulver mit 50 Thln. gewöhnlichen Wassers in einem Topfe zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach einiger Zeit giesst man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig von dem Bodensatze ab, rührt denselben von Neuem mit 50 Thln. Wasser zu einer gleichmässigen Milch an, giesst letztere in eine verschliessbare Flasche ab und stellt dieselbe zur vollständigen Klärung bei Seite. Nach 12 bis 24 Stunden kann man dann die klare Flüssigkeit abgiessen, und dieselbe erforderlichen Falls noch vor der Dispensation filtriren. Der Bodensatz in der Flasche kann behufs Bereitung von Kalkwasser noch wiederholt mit neuen Quantitäten gewöhnlichen Wassers angeschüttelt werden. Die zuerst erhaltene Lösung des Calciumhydroxyds ist, da sie bisweilen kleine Mengen von Kaliumhydroxyd (aus dem rohen Aetzkalk herrührend) enthält, zu verwerfen.

Eigenschaften. Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalischer Reaction und deutlich alkalischem, aber

nicht ätzendem Geschmacke. Das Kalkwasser enthält $^1/_{700}$ bis $^1/_{800}$ Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, aufgelöst. Beim Erwärmen erleidet es eine Trübung, indem sich ein Theil des in warmem Wasser weniger löslichen Calciumhydroxydes ausscheidet. Beim Erkalten verschwindet diese Trübung allmälig wieder. Der Luft ausgesetzt, nimmt das Kalkwasser Kohlensäureanhydrid auf, und überzieht sich mit einer Decke von Calciumcarbonat. Durch Einblasen von Luft erleidet es ebenfalls eine Trübung von ausgeschiedenem Calciumcarbonat. Diese Eigenschaft macht das Kalkwasser geeignet zum Nachweise von freiem Kohlensäureanhydrid in anderen Gasen, sie bedingt andererseits aber auch eine Aufbewahrung desselben in wohlverschlossenen Gefässen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kalkwassers ergiebt sich, ausser durch obige Kennzeichen, noch durch den richtigen Gehalt an Calciumhydroxyd. Derselbe kann auf maassanalytischem Wege mit Normalsalzsäure auf folgende Weise ermittelt werden. 100 g Kalkwasser werden in einer Kochflasche mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung und hierauf tropfenweise mit soviel Normalsalzsäure versetzt, bis die eingetretene Rothfärbung eben verschwindet. Nach der Gleichung:

$$\underset{(73)}{2\,HCl} + \underset{(74)}{Ca(OH)^2} = CaCl^2 + 2H^2O$$

entspricht 1 ccm Normalsalzsäure = 0,0365 g HCl, 0,037 g $Ca(OH)^2$. 100 g guten Kalkwassers verbrauchen unter obigen Bedingungen nicht weniger als 4 ccm Normalsalzsäure.

Baryumoxyd: BaO. (Aetzbaryt, Baryt.) Das Baryumoxyd wird am einfachsten durch Glühen von Baryumnitrat bereitet; das Baryumcarbonat verliert selbst bei hoher Temperatur nur äusserst schwierig seinen Gehalt an Kohlensäureanhydrid.

Das Baryumoxyd ist eine grau-weisse, im Knallgasgebläse schmelzbare Masse von 5,72 specif. Gew. Mit Wasser zusammengebracht erwärmt es sich stark unter Bildung von Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2$.

Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2 + 8H^2O$. (Baryumoxydhydrat, Barythydrat.) Das Baryumhydroxyd wird durch Kali- oder Natronlauge aus den concentrirten Lösungen der Baryumsalze abgeschieden, nicht jedoch durch Ammoniak.

Zu diesem Zwecke trage man in kochende Natronlauge von etwa 15 Proc. NaOH eine äquivalente Menge zerriebenen Chlorbaryums unter Umrühren ein und lasse die geklärte Flüssigkeit langsam erkalten:

$$\underset{(80)}{2\,NaOH} + \underset{(244)}{[BaCl^2 + 2H^2O]} + 6H^2O = \underset{(315)}{[Ba(OH)^2 + 8\,H^2O]} + 2\,NaCl.$$

Die ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann zu sammeln, nach vollständigem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser abzuspülen und hierauf aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Das Baryumhydroxyd wird ferner dargestellt durch Kochen von Schwefelbaryum — aus Baryumsulfat durch Glühen mit Kohle bereitet (s. S. 604) — mit Wasser und Kupferoxyd (gepulvertem Kupferhammerschlag):

$$\underset{\text{Schwefelbaryum}}{BaS} + \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)^2} + \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS}$$

Aus der von dem unlöslichen Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung krystallisirt das Baryumhydroxyd bei genügender Concentration aus. Auch durch Lösen des Schwefelbaryums in kochendem Wasser und Auskrystallisirenlassen der filtrirten Lösung wird Baryumhydroxyd erhalten, während das gleichzeitig gebildete Baryumsulfhydrat in Lösung bleibt:

$2BaS$	+	$2H^2O$	=	$Ba(OH)^2$	+	$Ba(SH)^2$
Schwefelbaryum		Wasser		Baryumhydroxyd		Baryumsulfhydrat

Technisch wird das Baryumhydroxyd auch aus Witherit (Baryumcarbonat) dargestellt, indem man denselben in kleinen Stücken in Thonretorten zur Rothgluth erhitzt und dann mit Wasserdampf behandelt:

$$BaCO^3 + H^2O = Ba(OH)^2 + CO^2.$$

Der Retorteninhalt wird schliesslich mit heissem Wasser extrahirt und die Lösung zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Das Baryumhydroxyd krystallisirt mit 8 Mol. Krystallwasser: $Ba(OH)^2 + 8H^2O$, in grossen, farblosen Blättern. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser zum Theil (7 Mol.) schon im Vacuum oder an trockener Luft, vollständig jedoch erst bei Rothgluthhitze, wobei wasserfreies Baryumhydroxyd als eine geschmolzene, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt, die bei anhaltendem Erhitzen in Baryumoxyd übergeht.

Das Baryumhydroxyd löst sich in 20 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in 3 Thln. von 100° zu einer stark alkalisch reagirenden und schmeckenden, farblosen Flüssigkeit auf: Barytwasser. Dasselbe wirkt stärker alkalisch als das Kalkwasser, und zieht mit noch grösserer Begierde Kohlensäureanhydrid an, als jenes.

Das Strontiumoxyd: SrO, und das Strontiumhydroxyd: $Sr(OH)^2 + 8H^2O$, gleichen vollständig den entsprechenden Baryumverbindungen.

Das Strontiumoxyd wird durch Glühen von Strontiumnitrat oder Strontiumcarbonat als grauweisse Masse von 4,75 specif. Gewicht erhalten. Beim Zusammenbringen mit Wasser geht es in Strontiumhydroxyd über, welches durchsichtige, tafelförmige Krystalle bildet, die sich bei 15° C. im Verhältnisse von 1,5 zu 100, bei 100° von 47,7 zu 100 lösen: Strontianwasser.

Das technisch aus Strontianit dargestellte Strontiumhydroxyd findet zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse Verwendung.

Die Superoxyde der alkalischen Erdmetalle, $\overset{II}{M}O^2$, werden, wie bereits erwähnt, erhalten durch Erhitzen der Oxyde im Sauerstoffstrome. Dieselben bilden mit Wasser Hydrate von der Formel: $\overset{II}{M}O^2 + 8H^2O$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr). Letztere werden in Gestalt von schwer löslichen Blättchen auch erhalten beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kalk-, Baryt- und Strontianwasser. Ueber die Darstellung des Baryumsuperoxydhydrats s. auf S. 156.

3. Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Unterchlorigsaure Salze.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit der unterchlorigen Säure: $\overset{II}{M}(ClO)^2$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr) sind im reinen Zustande nicht bekannt.

Gemengt mit den Chlorverbindungen erhält man dieselben beim Ueberleiten von Chlor über die Hydroxyde bei gewöhnlicher Temperatur.

Chlorkalk.

Syn.: *Calcaria hypochlorosa*, *Calcaria chlorata s. chlorinica s. oxymuriatica*, *Calx chlorata*, Bleichkalk, unterchlorigsaures Calcium, Calciumhypochlorit.

Geschichtliches. Der Chlorkalk ist zum ersten Male im Jahre 1799 von Tennant in Glasgow in grösseren Mengen dargestellt worden.

Das unter dem Namen Chlor- oder Bleichkalk in grossen Mengen verwendete Präparat ist ein Gemenge von Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2$, und Chlorcalcium: $CaCl^2$, mit grösseren oder geringeren Mengen von Calciumhydroxyd und Wasser.

Darstellung. Der Chlorkalk wird bereitet durch Ueberleiten von Chlor über Calciumhydroxyd — gelöschten Kalk —, welches auf dem Boden von grossen Kammern, oder auf Horden, die in diesen Kammern aufgestellt sind, ausgebreitet ist. Die Kammern selbst sind aus verschiedenem Materiale gefertigt: aus Bleiplatten, aus asphaltirten Eisenplatten, aus getheertem Holz, aus getheertem Mauerwerk etc. Bei der Darstellung des Chlorkalks ist das Calciumhydroxyd, nachdem es mit dem Chlorgase 1 bis 2 Tage in Berührung geblieben ist, umzuschaufeln und dann von Neuem mit Chlor zu behandeln. Die Temperatur ist bei der Einwirkung des Chlors möglichst niedrig zu halten — unter 25° —, weil sonst die Bildung von Calciumchlorat: $Ca(ClO^3)^2$, stattfindet:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)^2} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl} = \underbrace{Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O}_{\text{Chlorkalk}}$$

Der stärkste Chlorkalk, welcher der Theorie nach dargestellt werden kann, wäre somit der, dem die Formel $[Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O]$ zukommt. Ein derartiges Präparat würde einen Gehalt von 48,9 Proc. Chlor besitzen. Der technisch gewonnene Chlorkalk zeigt jedoch nie einen derartigen Gehalt an Chlor, sondern es enthält der chlorreichste Chlorkalk, der bisher technisch dargestellt worden ist, nur 39 Proc. Chlor, die stärkste Handelswaare nur 36 Proc. Chlor.

Ob der Chlorkalk des Handels wirklich eine Verbindung von der Zusammensetzung: $[Ca(ClO^2)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O]$ oder von der Formel $\left[Ca \begin{cases} ClO \\ Cl \end{cases} + H^2O\right]$ enthält, ist trotz zahlreicher Untersuchungen vorläufig noch unentschieden.

Die wässerige Lösung des Chlorkalks enthält nach einigem Stehen jedenfalls Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2$, und Chlorcalcium: $CaCl^2$.

Eigenschaften. Der Chlorkalk ist ein weisses, bröckliches Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure (chlorähnlich). In Wasser ist derselbe nur theilweise löslich, indem davon nur die löslichen Bestandtheile, das Calciumhypochlorit und das Chlorcalcium, aufgenommen

werden, während das beigemengte Calciumhydroxyd zum grössten Theile ungelöst bleibt. Reibt man den Chlorkalk mit nur wenig Wasser an, so schwillt er unter Erwärmung zu einem voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Breie an. Hierbei wird von dem Wasser bei weitem mehr Chlorcalcium als Calciumhypochlorit aufgenommen.

Die filtrirte wässerige Chlorkalklösung ist farblos, besitzt schwachen Geruch nach unterchloriger Säure, herben Geschmack und alkalische Reaction. Rothes Lackmuspapier wird daher beim Eintauchen in dieselbe zunächst gebläut, dann aber gebleicht. Die Anwendung des Chlorkalks beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher aus demselben Chlor entwickelt werden kann. Verdünnte Säuren, auch die schwächsten, entwickeln, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden, aus dem Chlorkalk Chlor; der Chlorkalk zeigt daher unter diesen Umständen die bleichenden und desinficirenden Eigenschaften des Chlors:

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{Ca(ClO)^2 + CaCl^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Chlor}}{4Cl} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{2CaSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{Ca(ClO)^2 + CaCl^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Chlor}}{4Cl} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{2CaCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Die Menge des aus dem Chlorkalk durch überschüssige verdünnte Salz- oder Schwefelsäure freigemachten Chlors — wirksames oder actives Chlor — beträgt somit doppelt so viel als in dem Calciumhypochlorit allein vorhanden ist. Diese Erscheinung findet in dem Umstande eine Erklärung, dass die zugesetzte oder durch Einwirkung von Schwefelsäure aus dem vorhandenen Chlorcalcium gebildete Salzsäure sich mit der freiwerdenden unterchlorigen Säure zu Wasser und Chlor zersetzt:

$$HClO + HCl = H^2O + 2Cl.$$

Trockenes Kohlensäureanhydrid zersetzt trockenen Chlorkalk nur langsam unter Entwickelung von Chlor. Feuchter Chlorkalk und Chlorkalklösung werden durch Kohlensäureanhydrid unter Bildung von unterchloriger Säure zersetzt, daher der Geruch des Chlorkalks nach unterchloriger Säure:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] + CO^2 + H^2O = CaCO^3 + CaCl^2 + 2HClO.$$

Setzt man zu einer Chlorkalklösung vorsichtig nur so viel verdünnte Säure — am besten 5 procentige Salpetersäure —, dass dadurch höchstens das Calcium des vorhandenen Calciumhypochlorits gesättigt wird, so erhält man eine gelbe Lösung, welche ausser dem Calciumnitrat und Chlorcalcium nur freie unterchlorige Säure enthält, die sich durch Destillation, nach genügender Verdünnung, abscheiden lässt. Erhitzt man den Chlorkalk, oder setzt man ihn der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so entwickelt derselbe Sauerstoff, unter Bildung von Chlorcalcium:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] = 2CaCl^2 + 2O.$$

Es ist daher der Chlorkalk an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte, in nicht zu fest verschlossenen Gefässen, aufzubewahren. Eine

gleiche Zersetzung findet statt, wenn man eine concentrirte wässerige Chlorkalklösung kocht. Im verdünnten Zustande zeigt eine derartige Lösung keine Entwickelung von Sauerstoff, da unter letzteren Bedingungen Calciumchlorat und Chlorcalcium gebildet wird:

$$3\,(Ca[ClO]^2 + CaCl^2) = Ca(ClO^3)^2 + 5\,CaCl^2.$$

Setzt man einer solchen Chlorkalklösung eine kleine Menge der Lösung eines Kobaltsalzes oder eines Nickel-, Eisen- oder Mangansalzes zu, so wird auch aus verdünnter Chlorkalklösung aller Sauerstoff frei gemacht, so dass nur Chlorcalcium zurückbleibt. Auf letzterer Eigenschaft beruht die Verwendung des Chlorkalks zur Darstellung von Sauerstoff.

Auch schon bei längerer Aufbewahrung erleidet der Chlorkalk unter Entwickelung von Sauerstoff theilweise eine Zersetzung, so dass unter Umständen fest verschlossene Gefässe, die mit Chlorkalk gefüllt sind, besonders im Sommer, explodiren können. Da bei dieser Zersetzung ein nicht bleichendes Gemenge von Chlorcalcium: $CaCl^2$, und Calciumchlorat: $Ca(ClO^3)^2$, gebildet wird, so erklärt sich hierdurch die Abnahme der bleichenden Kraft des Chlorkalks bei längerer Aufbewahrung. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit wendet man den Chlorkalk möglichst nur im frisch bereiteten Zustande an.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chlorkalks ergiebt sich theilweise schon durch das Aeussere. Er bilde ein weisses oder weissliches, krümliches Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure. Eine feuchte, mehr oder minder schmierige Beschaffenheit deutet auf hohen Wasser- und Chlorcalciumgehalt; ein staubiges, trockenes Aeussere auf einen hohen Gehalt an Calciumchlorat hin.

Die wichtigste Prüfung des Chlorkalks besteht in der Bestimmung seines Gehaltes an wirksamem Chlor (s. oben), welcher der Menge Chlor entspricht, die bei der Bereitung des Chlorkalks zur Verwendung gekommen ist. Der käufliche Chlorkalk soll nach der *Pharm. germ. Ed. II.* 20 Proc. wirksames Chlor enthalten, ein Gehalt, der dem Durchschnitte der Handelswaare, welcher 25 bis 30 Proc. beträgt, durchaus nicht entspricht.

I. Zur Ermittelung des Chlorgehalts wäge man 1 g des zu prüfenden, vorher in Gestalt einer grösseren Menge gleichmässig gemischten Chlorkalks ab, bringe denselben in eine Kochflasche, schüttle ihn mit 50 bis 100 ccm Wasser zu einer möglichst gleichmässigen Milch an und setze hierzu eine Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium (2 bis 3 g KJ). Häufig ist es zweckmässiger, die zu prüfende Chlorkalkmenge in einem Mörser mit Wasser anzureiben und dann die erzielte Milch sorgfältig in eine Kochflasche zu spülen (vergl. S. 131). Alsdann füge man tropfenweise chlorfreie Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, schüttle, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und titrire das ausgeschiedene Jod mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. S. 214). Jedes hiervon verbrauchte Cubikcentimeter entspricht, wie dort erörtert, 0,00355 g Chlor, es ist also die Zahl der zur Titration erforderlich gewesenen Cubikcentimeter nur mit 0,00355 zu multipliciren, um zu wissen, wie viel wirksames Chlor in der angewendeten Menge Chlorkalk vorhanden war.

Angenommen, es sei angewendet 1 g Chlorkalk, zur Titration seien verbraucht 60 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, so enthält jenes Gramm Chlor-

kalk 60 × 0,00355 = 0,213 g Cl, oder 100 Thle. des geprüften Chlorkalks enthalten 21,3 Thle. wirksames Chlor.

II. Eine genau abgewogene Menge (1 g) einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe werde ebenfalls in einer Kochflasche mit Wasser angeschüttelt, hierzu eine genau gewogene Menge oxydfreien Eisenvitriols (etwa 2,5 g), welche man zuvor in der 15- bis 20 fachen Menge Wassers gelöst hat, und dann 5 bis 6 g Salzsäure gethan, das Gefäss verschlossen und einige Zeit geschüttelt. Ein Theil des Eisenvitriols wird von dem Chlor oxydirt, ein anderer Theil, da ein Ueberschuss von Eisenoxydulsalz zugesetzt war, dagegen unverändert bleiben. Diesen Ueberschuss an Eisenoxydulsalz ermittelt man, nach starker Verdünnnng des Gemisches mit Wasser, durch Chamäleonlösung. Zieht man alsdann die so gefundene Menge Eisenvitriol von der überhaupt zugesetzten Menge dieses Salzes ab, so ist die Differenz gleich demjenigen Quantum Eisenvitriol, welches wirklich durch das in dem angewendeten Chlorkalk vorhanden gewesene Chlor oxydirt ist, und kann hieraus letzteres leicht berechnet werden (s. S. 216 u. 217).

III. Eine genau abgewogene Menge einer gleichartigen Durchschnittsprobe (1 g) werde in einen Porcellanmörser mit Ausguss, dessen untere Seite mit etwas Fett bestrichen ist, gebracht, hierin erst trocken, dann mit wenig Wasser gerieben und die aufgeschlämmten Theilchen vollständig durch wiederholtes Nachspülen mit Wasser in eine Kochflasche gebracht. Zu dieser gleichartigen, keine Stückchen oder Klümpchen absetzenden Milch fügt man cubikcentimeterweise so lange eine ihrem Gehalte nach bekannte Lösung von arseniger Säure (s. S. 215), bis durch Jodkaliumstärkekleister ein geringer Ueberschuss daran angezeigt wird. Letzterer kann für praktische Zwecke vernachlässigt werden. Sollte es sich um eine genaue Bestimmung handeln, so kann dieser kleine Ueberschuss von arseniger Säurelösung leicht durch Rücktitration mit Jodlösung ermittelt werden, und ist derselbe dann von der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter arseniger Säurelösung abzuziehen. Die so schliesslich sich ergebende Anzahl von Cubikcentimetern der arsenigen Säurelösung multiplicirt mit 0,00355, ergiebt die Menge des in dem angewendeten Chlorkalk vorhanden gewesenen wirksamen Chlors.

Ueber die Herstellung der zu den vorstehenden maassanalytischen Bestimmungen erforderlichen Lösungen, sowie die specielle Ausführung derselben, siehe unter Bestimmung des freien Chlors S. 215 u. 216.

Im pharmaceutischen Laboratorium dürfte sich die unter I. beschriebene, von R. Wagner empfohlene Methode am leichtesten und bequemsten anwenden lassen. In der Technik findet Methode I. und besonders Methode III. Verwendung.

Sollte es sich um Bestimmung des Wirkungswerthes an Chlor in einer Bleichflüssigkeit, wie etwa im Eau de Javelle oder im Eau de Labarraque oder in dem durch Einleiten von Chlor in kalte Kalkmilch bereiteten flüssigen Chlorkalk handeln, so kann dieselbe in ganz gleicher Weise, wie unter I., II. und III. erörtert ist, bewirkt werden, nur ist dann von der zu prüfenden Flüssigkeit etwas mehr als beim Chlorkalk, vielleicht 5 bis 10 g, abzuwägen.

Das Baryum- und Strontiumhydroxyd liefern bei der Behandlung mit Chlor Verbindungen, die dem Chlorkalk ähnlich sind.

Durch Einwirkung von Brom auf Calciumhydroxyd oder auf Kalkmilch wird bei gewöhnlicher Temperatur eine dem Chlorkalk ähnliche Verbindung, der sogenannte Bromkalk, gebildet. Bringt man Jod mit Kalkmilch bei

gewöhnlicher Temperatur zusammen, so wird neben Jodcalcium und Calciumjodat eine nicht unbeträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichenden Verbindung gebildet, welche nach ihrer Analogie mit dem Chlorkalk als „Jodkalk“ betrachtet werden kann.

Chlorsaure Salze, Chlorate.

Die chlorsauren Salze der alkalischen Erdmetalle entstehen neben den Chlorverbindungen beim Einleiten von Chlor in die heisse Lösung der Hydroxyde. Da jedoch diese chlorsauren Salze von den hierbei gleichzeitig gebildeten Chlormetallen wegen des geringen Löslichkeitsunterschiedes sich nicht trennen lassen, so pflegt man zu ihrer Darstellung einen indirecten Weg einzuschlagen, oder freie Chlorsäure mit den betreffenden Carbonaten zu neutralisiren.

Baryumchlorat: $Ba(ClO^3)^2 + H^2O$. Nach Wittstein ist dasselbe in folgender Weise zu bereiten: 3 Thle. Ammoniumsulfat und 5 Thle. Kaliumchlorat werden zusammen in einer Porcellanschale in 15 Thln. heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird alsdann unter stetem Umrühren bis zur Consistenz eines dünnen Breies verdampft, dieser nach dem Erkalten in einen Kolben gebracht, mit der vierfachen Menge Alkohol von 80 Proc. digerirt, hierauf der Rückstand abfiltrirt, derselbe mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit. Der Destillationsrückstand, welcher im Wesentlichen Ammoniumchlorat enthält, während bei der Behandlung mit Alkohol Kaliumsulfat abgeschieden wird, ist alsdann in einer Porcellanschale im Wasserbade zu erwärmen, und so lange mit concentrirtem Barytwasser zu versetzen und zu erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt. Alsdann werde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die Salzmasse in der fünffachen Wassermenge gelöst, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid von überschüssigem Baryumhydroxyd befreit, und nach dem Filtriren schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

Das Baryumchlorat bildet farblose, monokline Krystalle, welche in 4 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Dasselbe findet Verwendung zur Darstellung der Chlorsäure, sowie in der Feuerwerkerei.

Das Calciumchlorat: $Ca(ClO^3)^2 + 2H^2O$, und das Strontiumchlorat: $Sr(ClO^3)^2 + 5H^2O$, werden entsprechend dem Baryumsalze bereitet.

Calciumbromat: $Ca(BrO^3)^2 + H^2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Calciumjodat: $Ca(JO^3)^2$, Baryumbromat: $Ba(BrO^3)^2 + H^2O$, Baryumjodat: $Ba(JO^3)^2 + H^2O$, Strontiumbromat: $Sr(BrO^3)^2 + H^2O$, Strontiumjodat: $Sr(JO^3)^2 + H^2O$, sind in Wasser schwer löslich; sie scheiden sich aus bei der Einwirkung von Brom oder Jod auf die heisse Lösung der Hydroxyde.

Schwefligsaure Salze, Sulfite.

Die Sulfite der alkalischen Erdmetalle, das Calciumsulfit: $CaSO^3 + 2H^2O$, das Baryumsulfit: $BaSO^3$ und das Strontiumsulfit: $SrSO^3$, werden als weisse, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge durch Zusatz von neutralem Natriumsulfit: $Na^2SO^3 + 7H^2O$, zu Calcium-, Baryum- und Strontiumsalzlösungen erhalten. In wässeriger schwefliger Säure lösen sich die schwefligsauren Salze der alkalischen Erdmetalle auf, und scheiden sich beim Stehen dieser Lösungen an der Luft in Krystallen aus. An der Luft erhitzt, gehen dieselben in schwefelsaure Salze über, wogegen bei Luftabschluss sich neben schwefelsauren Salzen Schwefelmetalle bilden.

Das Calciumsulfit: $CaSO^3 + 2H^2O$, findet sowohl als trockenes Salz, als auch in Gestalt einer Lösung in wässeriger schwefliger Säure: als sogenanntes doppeltschwefligsaures Calcium, an Stelle der wenig haltbaren schwefligen Säure in der Bierbrauerei etc. technische Verwendung.

Behufs Darstellung dieser Verbindung leitet man gasförmige schweflige Säure über pulverförmiges Calciumhydroxyd, welches man auf Horden in einer 3 bis 5 cm hohen Schicht in einer verschliessbaren Kammer ausgebreitet hat, oder welches sich in hölzernen, tonnenartigen, um ihre Axe drehbaren Gefässen befindet. Die Sättigung des Calciumhydroxyds geht mehr oder minder rasch von Statten, je nach der Höhe der Schichten und je nachdem man Sorge trägt, die Masse zeitweilig umzurühren.

Um ein reines, von Calciumhydroxyd freies Präparat zu erzielen, ist es erforderlich, dass eine zur Bildung des Salzes: $CaSO^3 + 2H^2O$, erforderliche Menge Wassers vorhanden sei. 28 Thle. Aetzkalk werden zu diesem Behufe mit 18 Thln. Wasser gelöscht.

Die zur Darstellung des Calciumsulfits erforderliche schweflige Säure kann aus Kohle und Schwefelsäure (s. S. 177) entwickelt werden, da die Gegenwart von Kohlensäureanhydrid, welches nach dieser Bereitungsweise neben Schwefligsäureanhydrid entsteht, die Wirkung des letzteren nicht beeinträchtigt.

Da das Calciumsulfit an sich nicht die Wirkung der schwefligen Säure besitzt, so ist letztere erst bei der Anwendung desselben durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure freizumachen.

Die Lösung des sogenannten doppeltschwefligsauren Calciums wird erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kalkmilch bis zur vollständigen Klärung der Mischung. Lässt man letztere Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich das neutrale Calciumsulfit: $CaSO^3 + 2H^2O$, in nadelförmigen Krystallen ab.

Unterschwefligsaure Salze, Thiosulfate.

Calciumthiosulfat: $CaS^2O^3 + 6H^2O$, wird bereitet durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die gelbe Lösung, welche beim Kochen von Schwefel mit Kalkmilch (s. S. 168) entsteht, bis dieselbe farblos geworden und neutral reagirt. Die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung werde unterhalb 60° C. zur Krystallisation eingedampft. Leicht lösliche, säulenförmige Krystalle.

Baryumthiosulfat: $BaS^2O^3 + H^2O$, bildet Nadeln oder Blättchen; Strontiumthiosulfat: $SrS^2O^3 + 5H^2O$, bildet seideglänzende Nadeln. Diese Salze werden durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Natriumthiosulfat und Baryumacetat, bezüglich Chlorstrontium gebildet, namentlich auf Zusatz von Alkohol.

Schwefelsaure Salze, Sulfate.

$CaSO^4 + 2H^2O$	$BaSO^4$	$SrSO^4$
Calciumsulfat	Baryumsulfat	Strontiumsulfat

Die Sulfate der alkalischen Erdmetalle werden erhalten durch Fällung von deren Salzlösungen mit verdünnter Schwefelsäure oder löslichen Sulfaten.

Calciumsulfat: $CaSO^4 + 2H^2O$.

Syn.: *Calcaria sulfurica*, *Gypsum*, Calciumsulfat, Gyps, schwefelsaures Calcium.

Moleculargewicht: 172.

(In 100 Thln., CaO: 32,56, SO^3: 46,51, H^2O: 20,93.)

Geschichtliches. Der Gyps war bereits im Alterthume als eine dem Kalk ähnliche Substanz bekannt, ebenso auch die Eigenschaft desselben, im gebrannten Zustande beim Anrühren mit Wasser zu erhärten. Seine Bestandtheile lehrte jedoch erst Marggraf 1780 kennen.

Vorkommen. Das Calciumsulfat findet sich in der Natur in grosser Verbreitung. Das wasserfreie Calciumsulfat führt den Namen Anhydrit, und findet sich als solcher theils krystallisirt in Formen des rhombischen Systems, theils in körnig-krystallinischen oder faserigen Massen. Das specifische Gewicht des Anhydrits beträgt 2,96. Verbreiteter noch als der Anhydrit ist das wasserhaltige Calciumsulfat: $CaSO^4 + 2H^2O$, gewöhnlich Gyps genannt. Der Gyps findet sich in Krystallen des monoklinen Systems, bei denen häufig Zwillingsbildungen, sogenannte Schwalbenschwänze, vorkommen. Dieser krystallisirte Gyps heisst Gypsspath. Den in dünne Blättchen spaltbaren Gyps bezeichnet man als Marienglas oder Fraueneis; den körnig-krystallinischen, marmorähnlichen als Alabaster; den mehr dichten, weniger reinen als Gypsstein; den faserigen als Fasergyps. Der Gyps findet sich ferner in der Ackererde, in einigen Pflanzen, sowie gelöst in allen natürlichen Wässern. Das specifische Gewicht des Gypses beträgt 2,3.

In Verbindung mit Magnesium- und Kaliumsulfat kommt das Calciumsulfat im Polyhalit: $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$, in Verbindung mit Natriumsulfat im Glauberit: $CaSO^4 + Na^2SO^4$, vor.

Darstellung. Künstlich wird das Calciumsulfat erhalten durch Fällung nicht zu verdünnter Lösungen von Calciumverbindungen durch schwefelsaure Salze oder Schwefelsäure, und zwar als ein krystallinischer, 2 Mol. Krystallwasser enthaltender Niederschlag.

Ein derartiges, aus Chlorcalcium dargestelltes Präparat findet unter dem Namen Annalin eine Anwendung in der Papierfabrikation als Füllstoff für billige Papiere.

Eigenschaften. Der krystallisirte Gyps ist ein sehr weiches, leicht zerreibliches Mineral, welches in Wasser nur wenig löslich ist. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 35°; bei höherer oder niederer Temperatur tritt eine Verminderung ein. Bei 0° löst sich 1 Thl. $CaSO^4 + 2H^2O$ in 415 Thln. Wasser, bei 18° in 386 Thln., bei 35° in 368 Thln., bei 99° in 451 Thln. auf. Eine solche Lösung bezeichnet man als Gypswasser. Dieselbe erleidet, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, beim Erwärmen eine Trübung, dasselbe bewirkt ein Zusatz

von Alkohol, in welchem der Gyps unlöslich ist. Ein Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, sowie der einiger Salze, z. B. von Chlornatrium, Chlorammonium, erhöht die Löslichkeit des Calciumsulfats. Der gepulverte Gyps verliert, wenn gleich langsam, so doch vollständig alles Wasser schon bei 100°, schneller wenn man denselben auf 150 bis 160° C. erhitzt. Bei 100° C. werden $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser ziemlich rasch ausgetrieben, während das letzte $\frac{1}{2}$ Mol. nur sehr langsam entweicht. Auf Grund dieses Verhaltens hat man dem Gyps die Formel ($2CaSO^4 + 3H^2O + H^2O$) zuertheilt. Der bei 150 bis 160° C. von Krystallwasser befreite Gyps heisst gebrannter Gyps, *Calcaria sulfurica usta*, *Gypsum ustum*. Derselbe besitzt die Fähigkeit, beim Anrühren mit Wasser das verlorene Krystallwasser wieder aufzunehmen und alsdann zu einer harten Masse zu erstarren. Dieser Eigenschaft verdankt der gebrannte Gyps seine Anwendung zur Herstellung von Luftmörtel, von Figuren, Abdrücken, Verbänden etc. Wird der Gyps beim Entwässern zu stark erhitzt — über 200° C., bezüglich bis zum schwachen Glühen —, so verliert er die Fähigkeit, mit Wasser angerührt, einen rasch erhärtenden Brei zu bilden: todt gebrannter Gyps. Der todt gebrannte Gyps ist jedoch nicht indifferent gegen Wasser, sondern besitzt ebenfalls noch die Fähigkeit, Wasser wieder aufzunehmen. Indessen findet die Wasseraufnahme wegen der dichteren Beschaffenheit ungleich langsamer statt, als dies bei dem zwischen 150 und 160° entwässerten Gyps der Fall ist. Hat man den Gyps auf eine Temperatur von 400 bis 500° erhitzt, so geht er in eine hydraulische Modification über: hydraulischer Gyps (vergl. S. 610). Derartiger hydraulischer Gyps bindet das Wasser in geringerer Menge, als der auf die gewöhnliche Weise (bei 150 bis 160°) entwässerte Gyps. Zur Bindung des Wassers ist ferner ungleich längere Zeit, der Verlauf von Wochen erforderlich. Das aus dem hydraulischen Gyps gewonnene Erhärtungsproduct besitzt grössere Dichtigkeit, grössere Schwere als der gewöhnliche Gypsguss und ein anderes, mehr alabasterartiges, durchscheinendes Ansehen.

Wird erhärteter hydraulischer Gyps bei 150° wieder entwässert, so verhält er sich wieder wie gewöhnlicher Gyps.

Auch der Anhydrit nimmt im fein vertheilten Zustande nach längerer Zeit Wasser auf. Die erhärtete Masse erlangt jedoch durch längere Berührung mit Wasser keine grössere Festigkeit, ist also nicht hydraulisch.

Der wasserfreie Gyps schmilzt bei Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Derartiger bei Rothgluth entwässerter Gyps löst sich in Wasser nur sehr langsam auf.

Die Lösungen der kohlensauren Alkalien, auch Ammoniumcarbonat, verwandeln den Gyps schon bei gewöhnlicher Temperatur in Calciumcarbonat.

Der Gyps ist leicht als solcher zu erkennen, wenn man ihn fein gepulvert mit Wasser einige Zeit schüttelt und einen Theil der Lösung mit oxalsaurem

Ammonium, einen anderen mit Salzsäure und Chlorbaryumlösung versetzt In beiden Fällen entstehen Trübungen oder Niederschläge.

Die Brauchbarkeit des gebrannten Gypses ergiebt sich durch die weisse Farbe, die feine Vertheilung und das baldige Erstarren zu einer festen, nicht bröckelnden Masse, wenn man ihn mit einem halben Theile Wasser anrührt.

Baryumsulfat: $BaSO^4$.

Syn.: *Baryum sulfuricum*, *Baryta sulfurica*, *Spathum ponderosum*, Schwerspath, schwefelsaures Baryum.

Vorkommen. Das Baryumsulfat findet sich als Schwerspath in der Natur in beträchtlicher Menge, und bildet in Folge dessen im Wesentlichen das Material zur Darstellung der Baryumverbindungen. Das Baryumsulfat kommt vor in derben, bisweilen körnigen Massen, häufig aber auch in wohl ausgebildeten rhombischen Säulen oder Tafeln, oft bildet es grosse Gänge und Lager im älteren Gebirge.

Darstellung. Künstlich wird das Baryumsulfat erhalten als ein weisser, krystallinischer Niederschlag, durch Fällung der Lösung eines Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen schwefelsauren Salze. Das durch Fällung gewonnene Baryumsulfat dient als weisse Farbe, und wird unter dem Namen Permanentweiss oder Blanc fixe in den Handel gebracht. Ein inniges Gemisch aus Baryumsulfat und Schwefelzink, erhalten durch Fällung von Zinksulfatlösung mit Schwefelbaryum, wird unter dem Namen Lithopon oder Zinkolithweiss als Malerfarbe verwendet.

Eigenschaften. Das Baryumsulfat besitzt ein ziemlich hohes specifisches Gewicht (4,5). In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Auf letzterer Eigenschaft beruht der Nachweis von Baryumsalzen in saurer Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure, und umgekehrt der der Schwefelsäure mittelst der Baryumsalze. Im frisch gefällten Zustande löst sich das Salz in concentrirter Schwefelsäure bei 100°, wird jedoch auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Lösungen von kohlensauren Alkalien zersetzen das Baryumsulfat selbst beim Kochen nur unvollständig; sie sind ganz ohne Einwirkung bei Gegenwart von schwefelsauren Alkalien — Unterschied von Strontium- und Calciumsulfat. Ammoniumcarbonat bewirkt keine Veränderung. Leicht und vollständig wird das Baryumsulfat durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in Baryumcarbonat verwandelt. Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff führen es in der Glühhitze in Schwefelbaryum über.

Erkennung. Das Baryumsulfat wird ausser durch vorstehende Eigenschaften in folgender Weise als solches erkannt. Man koche das fein vertheilte Salz anhaltend und wiederholt mit einer concentrirten, schwefelsäurefreien Lösung von Natriumcarbonat, oder besser man schmelze dasselbe in einem Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien, reinen Natriumcarbonats. Das Filtrat, in letzterem Falle, nachdem die Schmelze mit Wasser vollständig aufgeweicht worden ist, prüfe man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure. Der gut ausgewaschene, aus Baryumcarbonat bestehende Rückstand ist, nachdem man

ihn in Salzsäure gelöst hat, mit verdünnter Schwefelsäure auf Baryum zu prüfen.

Das Strontiumsulfat: $SrSO^4$, kommt als Cölestin in der Natur in durchsichtigen rhombischen Säulen oder in faserigen Massen vom specifischen Gewicht 3,89 vor. Es wird aus Strontiumsalzen durch verdünnte Schwefelsäure oder durch lösliche schwefelsaure Salze gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ist es etwas löslich. 1 Thl. $SrSO^4$ bedarf 6895 Thle. kalten und 9638 Thle. kochenden Wassers zur Lösung. Eine solche Lösung dient als Reagens auf Baryum. Durch kohlensaure Alkalien wird das Strontiumsulfat schon in der Kälte in kohlensaures Salz verwandelt. Dieselbe Veränderung wird durch Kochen mit einem Gemische aus 2 Thln. Kaliumsulfat und 1 Thl. Kaliumcarbonat bewirkt: Unterschied von Baryumsulfat.

Nachweis des Schwerspaths in Nahrungs- und Genussmitteln etc. Das Baryumsulfat findet wegen seines hohen specifischen Gewichtes nicht selten Verwendung zum Beschweren von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie anderen, im alltäglichen Gebrauche befindlichen Gegenständen. Der Nachweis hiervon ist leicht in der oben angedeuteten Weise zu führen, nachdem man die einhüllende organische Substanz zerstört hat. Letzteres kann je nach der Natur derselben in verschiedener Weise geschehen. Entweder man äschert die betreffende Substanz durch Verbrennen und Glühen in einem Tiegel ein, oder man kocht sie mit Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht, oder man rührt sie in wohlzerkleinertem Zustande mit Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen zu einem dünnen, homogenen Breie an, erwärmt das Gemisch im Wasserbade und fügt Kaliumchloratlösung in kleinen Mengen zu, bis die Flüssigkeit annähernd klar geworden ist. In ersterem Falle ist das Baryumsulfat in der Asche enthalten, in letzterem Falle setzt es sich als ein schwerer, weisser Niederschlag zu Boden, welcher auf einem Filter zu sammeln und auszuwaschen ist. Die weitere Erkennung geschieht, wie oben erörtert, durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge schwefelsäure- und wasserfreien Natriumcarbonats (s. oben).

Prüfung von Mehl auf beigemengtes Calciumsulfat, Baryumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Sand etc. (Kunstmehl.)

a) Eine Messerspitze voll des zu prüfenden Mehles werde in einem trockenen Reagensglase mit 5 ccm Chloroform angeschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Baryumsulfat etc. würden sich am Boden absetzen, wogegen reines Mehl nur an der Oberfläche des Chloroforms schwimmt.

b) 10 g des getrockneten Mehles hinterlassen nach dem Einäschern und Glühen in einem dünnen Schälchen von Eisenblech, nachdem alle Kohle verschwunden ist, wenig mehr als 0,1 g (1 Proc.) Asche.

c) 2 g Mehl werden mit 20 g Wasser in einem kleinen Becherglase zu einem gleichmässigen Breie angerührt, und dann nach und nach unter Umrühren mit dem gleichen Volumen (also 20 ccm) concentrirter Schwefelsäure gemischt. Je nachdem die Schwefelsäure rascher oder langsamer zugegossen wird, tritt grösseres oder geringeres Erhitzen der Flüssigkeit ein; in allen Fällen löst sich das reine Mehl vollständig, oder doch soweit auf, dass sich kein Bodensatz im Gefässe bildet, während Gyps, Schwerspath, Sand, sich am Boden nach einiger Zeit ansammeln und so leicht erkannt werden können. Bei dem Vorhandensein von Calciumcarbonat schäumt die Flüssigkeit stark auf, sobald man Säure zugiesst; der entstehende Gyps scheidet sich nach und

nach ebenfalls am Boden ab. Ebenso liefert auch Calciumphosphat (Knochenmehl) Calciumsulfat. 2 Proc. zugesetzter Mineralstoffe können auf diese Weise noch mit Sicherheit im Mehle erkannt werden. (J. Nessler.)

d) Nach H. Vohl. 10 g des fraglichen Mehles werden mit 20 g schwefelsäurefreien Kalisalpeters gemischt, ein Theelöffel voll davon in eine geräumige Platinschale oder in eine Schale von dünnem Eisenbleche eingetragen und das Gemisch mittelst eines glühenden Eisendrahtes zum Verpuffen gebracht. Nach der Verpuffung setzt man eine neue Portion des Gemisches zu und fährt so weiter fort, bis die ganze Mischung verpufft ist. Es resultirt auf diese Weise eine Schmelze, welche keine Spur von Kohle enthält und nach dem Erkalten eine schwach gelblichgrüne Färbung — von einer Spur Mangan herrührend — besitzt. Diese Schmelze löst sich bei reinem Mehle fast vollständig in destillirtem Wasser, nur einige Flocken bleiben ungelöst und trüben schwach die Flüssigkeit. Im Allgemeinen wird eine derartige Prüfung schon ausreichend sein, um sich von der Reinheit des zu prüfenden Mehles zu überzeugen. Sollte ein beträchtliches Quantum der Schmelze ungelöst bleiben und man wollte sich über die Natur des Ungelösten (*A*) orientiren, so verfahre man weiter in folgender Weise: Das Filtrat der wässerigen Lösung (*B*) der Schmelze zeigt bei reinem Weizen- oder Roggenmehle, nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure, niemals eine Trübung. Findet anfänglich bei der Neutralisation eine derartige Ausscheidung statt, welche von dem Ueberschusse der Säure wieder gelöst wird, so deutet dies auf eine Verunreinigung mit Sand oder einem Silicat. In diesem Falle kann dann die Kieselsäure durch Eindampfen der stark salzsauren Lösung zur Trockne etc. (s. S. 441) abgeschieden und weiter als solche erkannt werden.

Setzt man zu der mit Salzsäure angesäuerten und nöthigenfalls filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen Chlorbaryumlösung, so bleibt die Flüssigkeit bei reinem Mehle anfänglich klar, erst nach einiger Zeit wird sie schwach opalisirend, in Folge einer Ausscheidung von Baryumsulfat, da der Gehalt an Schwefelsäure in der Asche von reinem Weizen- und Roggenmehl nur ein äusserst geringer ist. Eine starke Trübung oder Fällung weist auf schwefelsaure alkalische Erden hin.

Ein weiterer Theil der mit Salzsäure angesäuerten Lösung (*B*) der Schmelze erleide durch Uebersättigung mit Ammoniak keine Trübung. Eine solche würde auf einen Gehalt an Thonerdeverbindungen hindeuten.

Der aus der Lösung der Schmelze abfiltrirte, gut ausgewaschene Niederschlag (*A*) löse sich vollständig in Salzsäure. Giebt diese salzsaure Lösung auf Zusatz von Gypswasser einen Niederschlag, so deutet dieses auf das Vorhandensein von Schwerspath in dem zu prüfenden Mehle hin. Sollte auf diese Weise die Anwesenheit von Baryum constatirt worden sein, so ist letzteres, behufs weiterer Prüfung der Lösung auf Calcium, zunächst mit verdünnter Schwefelsäure vollständig auszufällen, die Flüssigkeit alsdann mit Ammoniak alkalisch zu machen, die hierdurch ausgeschiedenen wenigen bräunlichen, aus Phosphaten bestehenden Flocken abzufiltriren und schliesslich die Lösung mit Ammoniumoxalat zu versetzen. Entsteht hierdurch eine weisse Fällung, so enthielt das Mehl eine Zumischung eines Kalksalzes (Gyps oder Calciumcarbonat).

Eine Verunreinigung eines Mehles bis zu 1 Proc. kann wohl als eine zufällige angesehen werden.

Der Gehalt an Feuchtigkeit beträgt im Getreidemehl durchschnittlich 12 Proc.

Salpetersaure Salze, Nitrate.

Die salpetersauren Salze der alkalischen Erdmetalle werden erhalten durch Auflösen der kohlensauren Verbindungen oder der Schwefelverbindungen derselben in Salpetersäure und Eindampfen der so erhaltenen Lösungen:

$$\overset{II}{M}CO^3 + 2HNO^3 = \overset{II}{M}(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O$$
$$\overset{II}{M}S + 2HNO^3 = \overset{II}{M}(NO^3)^2 + H^2S$$
$$\overset{II}{M} = Ca, Ba, Sr.$$

Calciumnitrat: $Ca(NO^3)^2$. Das Calciumnitrat findet sich in der Ackererde. Es bildet sich leicht, wenn kalkhaltige Substanzen der Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt sind. So z. B. in den Salpeterplantagen, in Viehställen, wo es zuweilen auswittert — Mauersalpeter. Wasserfrei bildet das Calciumnitrat eine weisse, zerfliessliche Masse, welche auch in Alkohol löslich ist. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in monoklinen Krystallen mit 4 Mol. Wasser aus: $Ca(NO^3)^2 + 4H^2O$.

Spec. Gew. bei 17,5° C:	1,045	1,086	1,174	1,222	1,272	1,385
Proc. $Ca(NO^3)^2$:	5	10	20	25	30	40

Baryumnitrat: $Ba(NO^3)^2$. Das Baryumnitrat krystallisirt in luftbeständigen, farblosen, glänzenden, wasserfreien Octaëdern, welche löslich in 12 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 3 Thln. Wasser von 100°, unlöslich dagegen in Alkohol sind. Auch in Salpetersäure ist das Baryumnitrat fast unlöslich, daher wird das Salz aus concentrirter wässeriger Lösung, sowie auch aus Chlorbaryumlösung durch starke Salpetersäure gefällt. Das Baryumnitrat findet zu analytischen Zwecken — Fällungen von Schwefelsäure in salpetersaurer Lösung —, sowie namentlich zur Herstellung von Grünfeuer, Verwendung: (58 Thle. Baryumnitrat, 13 Thle. gewaschenen Schwefels, 6 Thle. Kaliumchlorat, 2 Thle. Kohle; oder 66,5 Thle. Baryumnitrat, 15,5 Thle. gewaschenen Schwefels, 15,5 Thle. Kaliumchlorat, 2,5 Thle. Schwefelantimon).

Spec. Gew. bei 19,5° C.:	1,042	1,050	1,060	1,069	1,078	1,087
Proc. $Ba(NO^3)^2$:	5	6	7	8	9	10

Strontiumnitrat: $Sr(NO^3)^2$, scheidet sich aus warmen concentrirten Lösungen in wasserfreien, luftbeständigen Octaëdern ab. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es in leicht verwitternden, 4 Mol. Wasser enthaltenden, monoklinen Krystallen. In Wasser ist es leicht löslich; fast unlöslich dagegen in Alkohol und starker Salpetersäure. Das Strontiumnitrat dient zur Herstellung von Rothfeuer: 64,5 Thle. getrockneten Strontiumnitrats, 16 Thle. gewaschener Schwefelblumen, 10 Thle. Kaliumchlorat, 6,5 Thle. Schwefelantimon, 3 Thle. Kohle; oder 66,5 Thle. Strontiumnitrat, 20 Thle. gewaschenen Schwefels, 10 Thle. Kaliumchlorat, 3,5 Thle. Kohle. Geruchlos abbrennende Rothfeuermischungen sind: 1) 9 Thle. trockenes salpetersaures Strontium, 2 Thle. gepulverter Schellack, beide zusammengeschmolzen und von Neuem gepulvert oder 2) 20 Thle. trockenes salpetersaures Strontium, 5 Thle. gepulverter Schellack, 4 Thle. chlorsaures Kalium.

Salpetrigsaure Salze, Nitrite.

Calciumnitrit: $Ca(NO^2)^2 + H^2O$, bildet zerfliessliche Prismen; Baryumnitrit: $Ba(NO^2)^2 + H^2O$, luftbeständige hexagonale Pyramiden; Stron-

tiumnitrit: $Sr(NO^2)^2 + H^2O$, zerfliessliche Nadeln. Diese Nitrite entstehen beim Erhitzen der wässerigen Nitratlösungen mit überschüssigem, schwammigem Blei (erhalten durch Fällung von Bleiacetatlösung mit metallischem Zink: Bleibaum). Die von dem gebildeten Bleioxyd abgegossenen Lösungen sind mit Schwefelwasserstoff von Blei zu befreien, bei mässiger Wärme einzudampfen und ist der allmälig erstarrende Rückstand nöthigenfalls aus Alkohol von 80 Proc. umzukrystallisiren.

Unterphosphorigsaure Salze, Hypophosphite.

Die unterphosphorigsauren Salze der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}(H^2PO^2)^2$, werden neben Phosphorwasserstoff gebildet beim Erwärmen von Phosphor mit Wasser und den betreffenden Hydroxyden.

Calciumhypophosphit: $Ca(H^2PO^2)^2$.

Syn.: *Calcium hypophosphorosum*, *Calcaria hypophosphorosa*, unterphosphorigsaures Calcium.

Darstellung. Behufs Darstellung des Calciumhypophosphits bereite man sich zunächst fein vertheilten Phosphor, indem man ein Gemisch aus 1 Thl. Phosphor, 2 Thln. Glaspulver und 5 Thln. Wasser in einer starkwandigen Flasche bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt und dann dasselbe nach dem Verschliessen der Flasche bis zum vollständigen Erkalten schüttelt. 1 Thl. derartig fein vertheilter Phosphor werde mit 2 Thln. gebrannten Marmors, den man zuvor mit wenig Wasser (1 Thle.) gelöscht und dann mit mehr Wasser zu einem dünnen Breie angerührt hat, in einer Porcellanschale oder in einem Becherglase übergossen und das Ganze alsdann unter häufigem Umrühren auf 30 bis 40° so lange an einem gut ventilirten Orte erwärmt, als noch eine Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas stattfindet:

$$\underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{3\,Ca(OH)^2} + \underset{\text{Phosphor}}{8\,P} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O} = \underset{\text{Calcium-hypophosphit}}{3\,Ca(H^2PO^2)^2} + \underset{\text{Phosphor-wasserstoff}}{2\,PH^3}$$

Man kann das Gemisch von Phosphor, Calciumhydroxyd und Wasser auch in einer Retorte oder in einem mit Gasentbindungsrohre versehenen Kolben bis zum Kochen erhitzen, jedoch wird hierdurch die Ausbeute an Calciumhypophosphit sehr vermindert, indem hierbei viel Calciumphosphat gebildet wird. Hat die Entwickelung von Phosphorwasserstoff aufgehört, so verdünne man die Masse mit Wasser, filtrire die Lösung von dem Ungelösten ab und befreie dieselbe von gelöstem Calciumhydroxyd durch Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid bei mässiger Wärme. Die nach nochmaliger Filtration schliesslich erhaltene klare Salzlösung lasse man anfänglich bei mässiger Wärme, schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation verdunsten.

Auch durch Fällung mit Alkohol kann das Calciumhypophosphit aus der genügend concentrirten wässerigen Lösung erhalten werden.

Eigenschaften. Das Calciumhypophosphit bildet kleine, durchsichtige, wasserfreie, monokline Säulen, welche sich in 6 Thln. Wasser zu einer etwas bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Durch Erhitzen erleidet das Salz eine Zersetzung, indem Calciumphosphat und Phosphorwasserstoff gebildet wird.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich durch das Aeussere (es sei von weisser Farbe und vollkommen trocken) und die vollständige Löslichkeit in Wasser (1 : 6). In einem eisernen Löffel erhitzt, entwickele es entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das Baryumhypophosphit: $Ba(H^2PO^2)^2 + H^2O$, bildet nadelförmige, das Strontiumhypophosphit: $Sr(H^2PO^2)^2$, blätterige Krystalle.

Phosphorsaure Salze, Phosphate.

Die Ortho- oder die gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure: H^3PO^4, liefert mit den alkalischen Erdmetallen drei Reihen von Salzen (siehe S. 223), je nachdem in zwei Molecülen Phosphorsäure 2, 4 oder 6 Atome Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Atome der zweiwerthigen Elemente Calcium, Baryum, Strontium ersetzt sind: ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr).

$\overset{II}{M}{}^3\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right.$ neutrales oder dreibasisches Salz,

$\begin{matrix}\overset{II}{M}{}^2\\H^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right.$ zweibasisches Salz,

$\begin{matrix}\overset{II}{M}\\H^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right.$ einbasisches Salz.

Neutrales oder dreibasisches Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$.

Moleculargewicht: 310.

(In 100 Thln., Ca: 38,71, P: 20,0, O: 41,29 oder CaO: 54,20, P^2O^5: 45,80.)

Vorkommen. Das neutrale Calciumphosphat kommt in der Natur in grosser Verbreitung und theilweise auch in beträchtlichen Quantitäten vor, indem es sich sowohl im Mineralreiche, als auch im Thier- und Pflanzenreiche findet. Als Phosphorit oder Osteolith kommt das neutrale Calciumphosphat in grossen Lagern bei Limburg an der Lahn, bei Amberg in Bayern, ferner in der Provinz Estremadura in Spanien, im Departement Tarn et Garonne und Lot in Frankreich etc. vor; als Sombrerit findet es sich auf der Insel Sombrero (Antillen). In Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium bildet das neutrale Calciumphosphat den in hexagonalen Krystallen vorkommenden Apatit: $3[Ca^3(PO^4)^2] + (CaClF)$. In kleinerer Menge macht das neutrale Calciumphosphat einen wichtigen Bestandtheil der Ackererde aus, indem es von hieraus in die Pflanzen und aus diesen in den Organismus der Thiere gelangt. Die Aufnahme des an und für sich in Wasser unlöslichen neutralen Calciumphosphats durch die Pflanzen wird ermöglicht durch die in dem Boden befindliche Kohlensäure, unter gleichzeitiger Mitwirkung der ebenfalls stets vorhandenen löslichen anorganischen Salze und organischen Stoffe, welche vereint die Fähigkeit besitzen, diese unlösliche Verbindung

theilweise in Lösung überzuführen. Das neutrale Calciumphosphat bildet ferner den Hauptbestandtheil der Knochen, deren Asche neben kleineren Mengen von Calciumcarbonat und Fluorcalcium im Wesentlichen daraus besteht. Dasselbe gilt von den Zähnen, den Fischschuppen, dem Hirschhorn etc. Auch die Milch, das Blut, das Fleisch, sowie die Excremente der Thiere, besonders der Fleisch fressenden, enthalten reichliche Mengen davon, daher das Vorkommen von neutralem Calciumphosphat im Guano (verwitterte Excremente von Vögeln) und in den Koprolithen (versteinerte Excremente).

Darstellung. Das neutrale oder dreibasische Calciumphosphat wird erzeugt durch Fällung einer Lösung von Dreibasisch-Natriumphosphat: $Na^3PO^4 + 12H^2O$, mit Chlorcalcium, oder durch Eingiessen einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung in die Lösung einer äquivalenten Menge von Zweibasisch-Natriumphosphat: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$, welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht ist. Der entstehende Niederschlag ist abzufiltriren und mit Wasser so lange auszuwaschen, bis in dem Filtrate, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silberlösung keine Chlorverbindungen mehr nachzuweisen sind.

$$\underset{\text{Chlorcalcium}}{3\,CaCl^2} + \underset{\text{Dreibasisch-Natriumphosphat}}{2\,Na^3PO^4} = \underset{\text{Dreibasisch-Calciumphosphat}}{Ca^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl}$$

$$\underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{calcium}\\(333)}}{3\,CaCl^2} + \underset{\substack{\text{Zweibasisch-Natrium-}\\\text{phosphat}\\(716)}}{2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{hydroxyd}}}{2NH^4.OH} = \underset{\substack{\text{Dreibasisch-}\\\text{Calcium-}\\\text{phosphat}\\(310)}}{Ca^3(PO^4)^2}$$

$$+ \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{ammonium}}}{2\,NH^4Cl} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{natrium}}}{4\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{26\,H^2O}$$

Eigenschaften. Das Dreibasisch-Calciumphosphat bildet, in vorstehender Weise bereitet, einen weissen, amorphen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag. Wasser, welches freie Kohlensäure oder Salze enthält, löst etwas mehr davon auf. In Salzsäure und in Salpetersäure ist es leicht löslich und wird es aus diesen Lösungen durch Ammoniak unverändert wieder gefällt. Uebergiesst man das neutrale Calciumphosphat mit neutraler Silbernitratlösung, so färbt sich dasselbe gelb von gebildetem Silberphosphat, gleichgültig ob das Präparat zuvor geglüht ist oder nicht. Das früher im Gebrauche befindliche gebrannte Hirschhorn, *Cornu cervi ustum*, ebenso wie die Knochenasche, *Ossa usta praeparata*, oder *Calcium phosphoricum crudum*, enthalten im Wesentlichen Dreibasisch-Calciumphosphat, neben kleinen Mengen von Dreibasisch-Magnesiumphosphat, Calciumcarbonat und Fluorcalcium (vergl. S. 302).

Zweibasisch-Calciumphosphat: $CaHPO^4 + 2H^2O$ oder $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O$.

Syn.: *Calcium phosphoricum offic. Pharm. germ. Ed. II.*

Moleculargewicht: 344 = $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O$.

(In 100 Thln., CaO: 32,56, P^2O^5: 41,28, H^2O: 26,16.)

Dieses Salz findet sich in kleinen Krystallen als Brushit in einigen Guanolagern; auch in dem Holze von *Tectonia grandis*, sowie in den Concretionen des Störs im Caspischen Meere, den sogenannten Belugensteinen, hat man dasselbe gefunden.

Künstlich wird das Zweibasisch-Calciumphosphat erhalten, wenn man eine Chlorcalciumlösung in die Lösung einer äquivalenten, mit Essigsäure sauer gemachten Lösung von Zweibasisch-Natriumphosphat giesst und den entstandenen Niederschlag nach dem Abfiltriren durch Auswaschen vollständig von Chlornatrium befreit:

$CaCl^2$	+	Na^2HPO^4	=	$CaHPO^4$	+	$2NaCl$
Chlor-calcium		Zweibasisch-Natrium-phosphat		Zweibasisch-Calcium-phosphat		Chlor-natrium

Ohne Zusatz von Essigsäure wird ein Gemisch aus Zweibasisch- und Dreibasisch-Calciumphosphat gefällt.

Bringt man nämlich neutrale Chlorcalciumlösung mit einer Auflösung von Zweibasisch-Natriumphosphat zusammen, so verschwindet die alkalische Reaction des letzteren Salzes, indem die Mischung saure Reaction annimmt:

$3CaCl$	+	$2Na^2HPO^4$	=	$Ca^3(PO^4)^2$	+	$4NaCl$	+	$2HCl$
Chlor-calcium		Zweibasisch-Natrium-phosphat		Dreibasisch-Calcium-phosphat		Chlor-natrium		Chlor-wasser-stoff

Ein Theil des auf diese Weise gebildeten Dreibasisch-Calciumphosphats wird bei längerem Stehen des Gemisches durch die gleichzeitig entstandene Salzsäure in zweibasisches Salz übergeführt:

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	$2CaHPO^4$
Dreibasisch-Calcium-phosphat		Chlor-wasserstoff		Chlor-calcium		Zweibasisch-Calcium-phosphat

Darstellung. Die aus 100 Thln. Marmor bereitete, von Eisen und Magnesium befreite Chlorcalciumlösung (s. S. 602) werde mit Essigsäure schwach angesäuert, bis annähernd zum Kochen erhitzt und hierauf nach und nach, unter Umrühren, mit einer kochenden, zuvor filtrirten Lösung von 310 Thln. Natriumphosphat in 1500 Thln. Wasser versetzt. Hierauf lasse man die Mischung so lange stehen, bis sich der Niederschlag krystallinisch abgesetzt hat, alsdann sammele man denselben und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Nach vollständigem Abtropfen presse man den Niederschlag und trockne ihn bei gelinder Wärme.

$$\underset{(222)}{2CaCl^2} + \underset{(716)}{2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)} = \underset{(344)}{[Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O]} + 4NaCl + 20H^2O.$$

Nach vorstehender Gleichung würde die aus 100 Thln. Calciumcarbonat gewonnene Chlorcalciummenge (111 Thle.) 358 Thle. Natriumphosphat zur Umsetzung erfordern. In praxi genügen jedoch 310 Thle. Natriumphosphat, da 100 Thle. Marmor nach den Angaben auf S. 602 nur etwa 100 Thle. $CaCl^2$ liefern.

Das Zweibasisch-Calciumphosphat bildet kleine rhombische Tafeln von saurer Reaction. Durch anhaltendes Schütteln mit kaltem Wasser, schneller durch Einwirkung von kochendem Wasser, erleidet das Salz eine Zersetzung. In reinem Wasser ist das Zweibasisch-Calciumphosphat nur wenig löslich; etwas mehr wird es von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen. Auch die Anwesenheit anorganischer Salze erhöht die Löslichkeit desselben in Wasser.

Geglüht, geht das Zweibasisch-Calciumphosphat in Calciumpyrophosphat: $Ca^4P^2O^7$, über; es färbt sich daher nur vor dem Glühen, nicht dagegen nach dem Glühen, mit Silbernitratlösung gelb:

$$[Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O] = Ca^2P^2O^7 + 5H^2O.$$

Da das officinelle, nach obigen Angaben bereitete Zweibasisch-Calciumphosphat stets eine geringe Menge Dreibasisch-Calciumphosphat enthält, so wird dasselbe, selbst nach anhaltendem Glühen, durch Silbernitratlösung noch schwach gelblich gefärbt.

Prüfung. Das officinelle Zweibasisch-Calciumphosphat sei ein blendend weisses, krystallinisches Pulver, welches in verdünnter Salpetersäure ohne Aufbrausen (kohlensaures Salz) sich vollständig klar löse. Die auf diese Weise aus circa 1 g des Präparates gewonnene Lösung werde durch Silbernitratlösung nur sehr wenig getrübt: Chlorverbindungen, durch Baryumnitratlösung jedoch, selbst bei längerem Stehen, gar nicht verändert: schwefelsaures Salz. Mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, liefere jene salpetersaure Lösung des Calciumphosphats nur einen rein weissen Niederschlag; eine grünliche Färbung würde auf einen Gehalt an Eisen hinweisen.

Beim Glühen verliere das officinelle Zweibasisch-Calciumphosphat 26 Proc. (Wasser) an Gewicht.

Magnesiumverbindungen. Die verdünnte salpetersaure Lösung von circa 1 g des zu prüfenden Calciumphosphats werde mit der Lösung von 1 g Oxalsäure oder der entsprechenden Menge eines löslichen Oxalats versetzt, hierauf mit Ammoniak alkalisch und unmittelbar darauf mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Alsdann lasse man die Mischung einige Stunden absetzen, filtrire schliesslich den Niederschlag ab und mache das Filtrat mit Ammoniak alkalisch. Es trete auch nach mehrstündigem Stehen keine Abscheidung eines körnig-krystallinischen Niederschlages: Ammonium-Magnesiumphosphat, ein.

Arsen. 1 g Calciumphosphat in 10 g Salzsäure gelöst, werde eventuell in der auf S. 191 angegebenen Weise auf Arsen geprüft.

Das Calciumphosphat der *Pharmac. germ. Ed. I.*, bestand im Wesentlichen aus Dreibasisch-Calciumphosphat, gemengt mit wenig Zweibasisch-Calciumphosphat.

Das sogenannte präcipitirte Calciumphosphat, welches als Düngemittel dient, besteht im Wesentlichen aus fein vertheiltem Dreibasisch-Calciumphosphat. Dasselbe wird dargestellt durch Lösen von Phosphorit in roher

Salzsäure, Neutralisiren dieser Lösung mit Kalkmilch, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags.

Einbasisch- oder saures Calciumphosphat: $CaH^4(PO^4)^2 + H^2O$. Das saure Calciumphosphat bildet den Hauptbestandtheil der als Düngemittel in grosser Menge angewendeten sogenannten Superphosphate und der aufgeschlossenen Guanos.

Dasselbe entsteht neben schwefelsaurem Calcium bei der Behandlung von fein zertheiltem dreibasisch-phosphorsaurem Calcium mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure — Aufschliessen der natürlichen Phosphate:

$$Ca^3(PO^4)^2 + 2H^2SO^4 = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaSO^4$$

Dreibasisch-Calciumphosphat, Schwefelsäure, Einbasisch-Calciumphosphat, Calciumsulfat

Auch durch Eindampfen einer Lösung des dreibasischen oder des zweibasischen Calciumphosphats in Salzsäure oder Phosphorsäure wird das einbasische Salz erhalten.

Das Einbasisch-Calciumphosphat krystallisirt in farblosen Tafeln oder Blättchen, welche mit wenig Wasser zusammengebracht Zweibasisch-Calciumphosphat ausscheiden, in viel Wasser sich aber vollständig lösen. Kocht man die wässerige Lösung des Einbasisch-Calciumphosphats, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Zweibasisch-Calciumphosphat: $CaHPO^4$, abscheidet und freie Phosphorsäure in Lösung geht. Bei 100° verliert das saure Calciumphosphat sein Krystallwasser; bei 200° zersetzt es sich in Wasser, Calciumpyrophosphat und Metaphosphorsäure; beim Glühen resultirt ein Gemisch aus Calciummetaphosphat und -pyrophosphat.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in den Superphosphaten und Phosphaten siehe S. 324 bis 329.

Die Phosphate des Baryums und Strontiums gleichen denen des Calciums in der Darstellungsweise, in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften.

Arsenigsaure Salze, Arsenite.

Die Arsenite der alkalischen Erdmetalle sind ihrer Zusammensetzung nach nur sehr unsicher bekannt. Sie entstehen als weisse, in Wasser schwer oder fast unlösliche Niederschläge beim Uebersättigen von wässeriger arseniger Säurelösung mit Kalk-, Baryt- oder Strontianwasser, sowie beim Vermischen von ammoniakalischer arseniger Säurelösung mit der Lösung der Chlormetalle.

Arsensaure Salze, Arsenate.

Die Arsenate der alkalischen Erdmetalle entsprechen in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihrer Darstellungsweise im Wesentlichen den Phosphaten. Das Zweibasisch-Calciumarsenat: $CaHAsO^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$, findet sich als Pharmakolith in der Natur.

Borsaure Salze, Borate.

Die concentrirten Lösungen der alkalischen Erdsalze werden durch Boraxlösung gefällt. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist jedoch je nach

der Concentration der Lösungen und der obwaltenden Temperatur eine sehr verschiedene. Calciumborat kommt als Borocalcit: $CaB^4O^7 + 4H^2O$, und als Boronatrocalcit: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$, in Süd-Amerika, in der Nähe von Iquique vor.

Kohlensaure Salze, Carbonate.

$CaCO^3$	$BaCO^3$	$SrCO^3$
Calciumcarbonat	Baryumcarbonat	Strontiumcarbonat

Die kohlensauren Salze der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}CO^3$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr), werden als in Wasser unlösliche Niederschläge durch Fällung ihrer löslichen Verbindungen mit einem kohlensauren Alkali erhalten:

$$\overset{II}{M}Cl^2 + K^2CO^3 = \overset{II}{M}CO^3 + 2KCl.$$

Trockenes Kohlensäureanhydrid führt die wasserfreien Oxyde und Hydroxyde der alkalischen Erdmetalle nicht in Carbonate über, wohl aber feuchtes Kohlensäuregas.

Calciumcarbonat: $CaCO^3$.

Moleculargewicht: 100.

(In 100 Thln.: Ca: 40,0, C: 12,0, O: 48,0, oder CaO: 56,0, CO^2: 44,0.)

Syn.: *Calcaria carbonica praecipitata*, *Calcium carbonicum*, kohlensaurer Kalk, kohlensaures Calcium.

Vorkommen. Das Calciumcarbonat findet sich in der Natur in sehr grosser Verbreitung, und zwar kommt es in verschiedener Form und in verschiedenem Grade der Reinheit vor. Im krystallisirten Zustande ist dasselbe dimorph, indem es als Kalkspath im hexagonalen Systeme — meist in Rhomboëdern — und als Arragonit, in Formen des rhombischen Systems — gewöhnlich in rhombischen Säulen — krystallisirt. Die durch ihre doppeltbrechenden Eigenschaften, sowie durch Durchsichtigkeit und leichte Spaltbarkeit ausgezeichneten Kalkspathrhomboëder, welche sich in Island finden, bezeichnet man als isländischen Doppelspath.

Im körnig-krystallinischen Zustande führt das Calciumcarbonat den Namen Marmor, im amorphen, derben oder doch nur höchst undeutlich krystallinischen Zustande die Bezeichnung Kalkstein. Der Kalkstein ist in der Regel durch fremde Beimengungen verunreinigt und besitzt in Folge dessen eine mehr oder minder graue Farbe. Er bildet ebenso wie der Muschelkalk (Kalkstein, der reich an versteinerten Muscheln ist) und die Kreide, welche fast ausschliesslich aus den Schalen untergegangener kleiner Thierchen besteht, ganze Gebirgsmassen. Auch in der Ackererde, sowie in jedem natürlichen Wasser findet sich das

Calciumcarbonat in grösserer oder geringerer Menge. Von dem Wasser wird dasselbe durch die darin vorhandene freie Kohlensäure in Gestalt von saurem Calciumcarbonat, welches jedoch bisher im isolirten Zustande nicht bekannt ist, gelöst. Entweicht die Kohlensäure, so scheidet sich das Calciumcarbonat daraus wieder ab. Diesem Umstande verdanken die im Wesentlichen aus Calciumcarbonat bestehenden Ablagerungen, wie der Kalktuff, der Sprudelstein, der Tropfstein, die Roggensteine oder Oolithenkalke (Sprudelsteine, die durch ein Bindemittel zusammengekittet sind), der Kalksinter etc. ihren Ursprung.

Als Mergel bezeichnet man einen an Calciumcarbonat reichen Thon.

Im Pflanzenreiche findet sich das Calciumcarbonat stets in der Asche der Pflanzen, meist gebildet durch die Zersetzung organischer Calciumsalze. In einigen Pflanzenarten findet es sich jedoch auch fertig gebildet, und zwar theils gelöst, theils als Incrustation.

Auch im thierischen Organismus kommt das Calciumcarbonat in weiter Verbreitung vor, indem es einen Bestandtheil der Knochen, sowie die Grundsubstanz der Schalen der Eier, der Muscheln, der Schnecken, der Infusorien ausmacht.

Darstellung. Künstlich erhält man das Calciumcarbonat, wenn man die Auflösung von reinem Chlorcalcium (s. S. 602) mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat oder besser mit einer mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung von Ammoniumcarbonat unter Umrühren bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht zunächst ein voluminöser Niederschlag von amorphem Calciumcarbonat, welcher jedoch nach einiger Zeit dicht und krystallinisch wird, indem er in die rhomboëdrische Form des Kalkspaths übergeht. Giesst man dagegen die Lösungen von Chlorcalcium und Natriumcarbonat kochend heiss zusammen, so scheidet sich das Calciumcarbonat in der Form des Arragonits ab:

$CaCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$CaCO^3$	+	$2NaCl$
(111)				(100)		
Chlorcalcium		Natrium-carbonat		Calcium-carbonat		Chlornatrium

Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene körnig-krystallinische Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einem Filter oder Colatorium gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate durch Silbernitratlösung keine Chlorreaction mehr hervorgerufen wird. Alsdann ist der Niederschlag zu trocknen.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete Calciumcarbonat bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope, je nach der Art seiner Bereitung, in Rhomboëdern (Form des Kalkspaths) oder in rhombischen Prismen (Form des Arragonits) erscheint. Das hexagonale Calciumcarbonat (Kalkspath) hat ein specifisches Gewicht von 2,7, das rhombische (Arragonit) ein specifisches Gewicht von 2,95. Auch die Härte des Kalkspaths ist eine geringere als die des Arragonits. Bei schwachem Erhitzen trübt sich der Arragonit,

dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu einem Pulver, welches aus kleinen Kalkspathrhomboëdern besteht. Geglüht zerfällt das Calciumcarbonat in Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd (s. S. 607). In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nahezu unlöslich, löslicher ist es in Wasser, welches freie Kohlensäure oder Ammoniaksalze gelöst enthält. Leicht löslich ist dasselbe unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid in Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure etc.

Ausser dem wasserfreien Calciumcarbonat: $CaCO^3$, ist noch eine wasserhaltige Verbindung von der Zusammensetzung: $CaCO^3 + 5H^2O$, bekannt. Letztere entsteht in spitzen Rhomboëdern, wenn Kalkwasser längere Zeit an der Luft steht oder wenn Kohlensäureanhydrid in Kalkwasser oder in eine Lösung von Zuckerkalk (s. zweiten organ. Theil) eingeleitet wird. Diese Verbindung: $CaCO^3 + 5H^2O$, ist nur wenig beständig, indem sie schon über 19^0 Wasser verliert, in Folge dessen undurchsichtig wird, und zu einem weissen Pulver zerfällt.

Prüfung. Das reine Calciumcarbonat sei ein blendend weisses, in verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vollständig klar lösliches Pulver. 1 bis 2 g desselben einige Zeit mit Wasser (10fache Menge) geschüttelt, müssen ein neutral reagirendes Filtrat geben, welches weder nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch Silbernitratlösung eine Trübung erleidet: Chlorverbindungen —, noch auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryumlösung, selbst nach längerer Zeit, irgendwie getrübt wird: schwefelsaures Salz. Ein anderer Theil dieses wässerigen Auszuges liefere nach dem Verdampfen auf einem Uhrglase nur einen kaum bemerkbaren Rückstand.

Das bei dem Anschütteln mit Wasser zurückgebliebene Calciumcarbonat werde sodann in Salzsäure gelöst. Die so gewonnene Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction in einer Probe dieser Lösung eine Trübung: Magnesiumverbindungen, Calciumphosphat. Auch werde die salzsaure Lösung des Calciumcarbonats durch Ammoniakflüssigkeit, welche im Ueberschusse zugefügt ist, nicht getrübt: Calciumphosphat. Ein Zusatz von Schlemmkreide, *Conchae praeparatae* oder *Cornu cervi ustum*, wird sich stets durch die letzten beiden Reactionen erkennen lassen.

Die arzneilich angewendeten präparirten Austerschalen, *Conchae praeparatae*, bestehen zu 96 bis 98 Proc. aus Calciumcarbonat, ausserdem enthalten sie noch kleine Mengen von Phosphorsäure und Kieselsäure, gebunden an Calcium und Magnesium, sowie stickstoffhaltige, in verdünnten Säuren unlösliche, organische Substanz. Die Austerschalen werden vor ihrer Verwendung zu arzneilichen Zwecken durch Auskochen mit Wasser und Abbürsten zunächst von Unreinigkeiten befreit und dann in ein feines Pulver verwandelt. Unter dem Mikroskope erscheint das Pulver in Gestalt von perlmutterglänzenden, unregelmässigen Flittern.

Auch die Krebssteine, *Lapides cancrorum*, die Knochenschuppe von *Sepia officinalis: Os sepiae*, die Korallen, *Corallia rubra et alba*, die

Concretionen des Badeschwammes, *Lapides spongiarum*, bestehen im Wesentlichen aus Calciumcarbonat.

Anwendung. Das natürlich vorkommende Calciumcarbonat findet eine ausgedehnte technische Verwendung: als Kalkspath zu optischen Zwecken; als Marmor zu Bildhauerarbeiten; als Kalkstein zu Bausteinen, zur Darstellung von Aetzkalk, Soda, Glas etc., als Zuschlag für metallurgische Processe, als Kreide zum Schreiben, als Farbe etc.

Baryumcarbonat: $BaCO^3$. Das in der Natur als Witherit vorkommende Salz bildet glänzende, rhombische Krystalle, das durch Fällung, ähnlich dem Calciumcarbonat, bereitete Baryumcarbonat ein weisses Pulver. In Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Bei starker Rothgluth verliert das Baryumcarbonat kein Kohlensäureanhydrid, erst im Knallgasgebläse schmilzt dasselbe und verliert dann seinen Gehalt an letzterem. Das Baryumcarbonat ist giftig.

Strontiumcarbonat: $SrCO^3$, findet sich in der Natur in rhombischen Krystallen als Strontianit. In seinen Eigenschaften gleicht das Strontiumcarbonat dem Baryumcarbonat, nur giebt es beim Glühen leichter seinen Gehalt an CO^2 ab.

Kieselsaure Salze, Silicate.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit der Kieselsäure: $\overset{II}{M}SiO^3$, ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr) werden als amorphe gallertartige Niederschläge erzeugt durch Zusammenbringen einer Lösung von Natriumsilicat mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Kieselsaures Calcium: $CaSiO^3$, findet sich in der Natur krystallinisch als Wollastonit, sowie in Verbindung mit anderen Silicaten (im Granat, Glimmer, in verschiedenen Zeolithen etc.).

Glas.

Das Glas ist ein amorphes Gemenge verschiedener Silicate, unter denen Calciumsilicat neben Kalium- oder Natriumsilicat den Hauptbestandtheil bildet. Das Glas wird bereitet durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure (Sand) mit Calciumcarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, bezüglich Natrium- oder Kaliumsulfat. Letzteres geschieht in grossen, feuerfesten Tiegeln — Glashäfen. Die Eigenschaften des Glases sind je nach seiner Zusammensetzung verschiedene. Das aus Kalium-Calciumsilicat bestehende böhmische Glas ist vollkommen farblos und zeichnet sich durch Schwerschmelzbarkeit, sowie durch Härte und Widerstandsfähigkeit aus. Das französische Glas, Fensterglas, welches Natrium-Calciumsilicat enthält, ist bei Weitem leichter schmelzbar als das böhmische Glas und besitzt eine geringere Härte als dieses. Aus französischem Glase sind meist die gewöhnlichen Trinkgefässe, die chemischen Geräthschaften etc. gefertigt. Das zu optischen Zwecken verwendete Crownglas besteht ebenfalls aus Natrium-Calciumsilicat. Das durch seine stark lichtbrechenden Eigenschaften und sein hohes specifisches Gewicht ausgezeichnete Flintglas besteht aus Kalium-Bleisilicat. Dasselbe gilt vom Strass, welcher

zur Herstellung imitirter Edelsteine benutzt wird. Das gewöhnliche, zur Herstellung von Flaschen etc. benutzte Glas enthält ausser Aluminium-, Calcium- und Alkalisilicat meist noch Eisensilicat, welches demselben eine röthlichgelbe oder grüne Farbe ertheilt.

Durch Zusatz kleiner Mengen von Mangansuperoxyd, welches wie alle Mangansalze das Glas an und für sich violett färben würde, kann die grüne Färbung des Glases aufgehoben werden. Die farbigen Gläser werden überhaupt durch Zusatz von Metalloxyden zu der geschmolzenen Glasmasse erzeugt. So färbt Eisenoxydul dieselbe grün, Eisenoxyd gelbroth, Manganoxyd amethystfarben, Kobaltoxyd blau, Gold- und Kupferoxydul roth etc. Das undurchsichtige Milchglas wird durch Zusatz von Calciumphosphat oder von Zinnoxyd hergestellt.

Das sogenannte **Hartglas**, welches einen raschen Temperaturwechsel verträgt, ohne dabei wie das gewöhnliche Glas leicht zu zerspringen, wird durch sorgfältiges Abkühlen des heissen oder wieder bis nahe zum Erweichen erhitzten Glases in heissen Oel- oder Paraffinbädern erzeugt. Da die Spannung, in der sich die einzelnen Glastheilchen befinden, bisweilen ein plötzliches Zerspringen in kleine Splitterchen veranlasst, so ist **vor der Anwendung des Hartglases zu Bechergläsern etc. zu warnen!**

Zusammensetzung einiger Gläser (nach Knapp).

	SiO^2	Na^2O	K^2O	CaO	Al^2O^3 Fe^2O^3	PbO
Halbweisses Medicinglas . .	72,1	18,4	—	9,0	0,54	—
Weisses Hohlglas	72,1	12,4	—	15,5	—	—
Tafelglas, rhein.	71,6	13,0	—	13,3	1,29	—
„ französ.	71,9	13,1	—	13,6	1,4	—
Krystallglas	50,2	—	12,5	0,6	—	38,1
Flintglas	51,7	—	11,5	—	0,55	36,1
Crownglas	72,1	12,2	—	15,7	—	—
Strass	68,2	3,2	—	0,8	2,0	25,0
Böhmisches Glas (Rohr) . .	74,4	—	18,5	7,2	—	—
„ „ (Becher). .	71,6	—	11,0	12,3	6,5	—
Weinflaschenglas	60,0	3,1	—	22,3	12,0	—

Schwefelverbindungen, Sulfide.

Die alkalischen Erdmetalle scheinen sich mit dem Schwefel, ähnlich den Alkalimetallen, in fünf verschiedenen Verhältnissen: $\overset{II}{M}S$, $\overset{II}{M}S^2$, $\overset{II}{M}S^3$, $\overset{II}{M}S^4$, $\overset{II}{M}S^5$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr), zu verbinden.

Diese Polysulfide sind jedoch nur zum Theil im isolirten Zustande bekannt.

Die Einfach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}S$, werden neben Kohlenoxyd gebildet bei dem Glühen eines sehr **innigen** Gemisches aus den schwefelsauren Erdmetallsalzen und Kohle:

$$\overset{II}{M}SO^4 + 4C = \overset{II}{M}S + 4CO.$$

Mit Wasser zusammengebracht, verwandeln sich dieselben in ein Gemenge von Hydroxyd und Sulfhydrat:

$$2\overset{II}{M}S + 2H^2O = \overset{II}{M}(OH)^2 + \overset{II}{M}(SH)^2.$$

Beim Erwärmen der Einfach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle mit Schwefel und Wasser werden nur Tetra- und Pentasulfide erzeugt. Die Fünffach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}S^5$, werden neben unterschwefligsaurem Salz, auch beim Kochen der Hydroxyde mit Schwefel, gebildet (s. S. 169):

$$3\overset{II}{M}(OH)^2 + 12S = 2\overset{II}{M}S^5 + \overset{II}{M}S^2O^3 + 3H^2O.$$

Einfach-Schwefelcalcium: CaS.

Syn.: *Calcium sulfuratum, Calcaria sulfurata. Hepar calcis, Hepar sulfuris calcareum,* Kalkschwefelleber.

Das Einfach-Schwefelcalcium entsteht beim Glühen von Aetzkalk im Schwefelwasserstoffgase, sowie beim Glühen von Calciumsulfat im Wasserstoffstrome.

Darstellung. 3 Thle. fein gemahlener, gebrannter Gyps werden mit 1 Thl. fein gepulverter Holzkohle oder besser mit 1 Thl. Kienruss innig gemischt und in einem bedeckten hessischen Tiegel 1 bis 2 Stunden anfangs gelinde, dann stark geglüht, bis die Masse grauweiss geworden ist:

$$CaSO^4 + 4C = CaS + 4CO$$

Calciumsulfat, Kohle, Schwefelcalcium, Kohlenoxyd

Früher pflegte man das Schwefelcalcium auch durch Glühen eines innigen Gemenges von 2 Thln. Calciumhydroxyd (Aetzkalk, welchen man durch Befeuchten mit einem halben Theile Wasser zu Pulver hat zerfallen lassen) und 1 Thl. Schwefel unter einer Decke von Calciumhydroxyd zu bereiten. Nach Entfernung der Kalkdecke resultirt so ein Gemisch aus Einfach-Schwefelcalcium und Calciumsulfat, dem unter Umständen auch kleine Mengen von Mehrfach-Schwefelcalcium beigemengt sind. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat war früher als Kalkschwefelleber, *Hepar calcis*, im Gebrauche:

$$4Ca(OH)^2 + 4S = 3CaS + CaSO^4 + 4H^2O$$

Calciumhydroxyd, Schwefel, Schwefelcalcium, Schwefelsaures Calcium, Wasser

Eigenschaften. Das Schwefelcalcium: CaS, bildet ein grauweisses oder röthlich-weisses Pulver, welches schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. In Wasser ist dasselbe nur schwer löslich; dabei erleidet es eine Zersetzung in Calciumsulfhydrat und Calciumhydroxyd:

$$2CaS + 2H^2O = Ca(OH)^2 + Ca(SH)$$

Schwefelcalcium, Wasser, Calciumhydroxyd, Calciumsulfhydrat

Calciumsulfhydrat: $Ca(SH)^2$, wird erhalten durch Sättigen von Kalkmilch mit Schwefelwasserstoff:

$$Ca(OH)^2 + 2H^2S = Ca(SH)^2 + 2H^2O$$

Calciumhydroxyd, Schwefelwasserstoff, Calciumsulfhydrat, Wasser

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs hört jedoch auf, sobald die Lösung circa 7 Proc. $Ca(SH)^2$ enthält. Das Calciumsulfhydrat ist nur in Lösung bekannt. Letztere schmeckt scharf, bitter und hepatisch. Dieselbe reagirt alkalisch und wirkt schwach ätzend. Das Calciumsulfhydrat dient als Enthaarungsmittel; es ist der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, welches durch Vermischen von Dreifach-Schwefelarsen (Auripigment), Aetzkalk und Wasser bereitet wird:

$$3\,Ca(OH)^2 + 2\,As^2S^3 = 3\,Ca(SH)^2 + 2\,AsO^3$$

Calcium-hydroxyd	Auripigment	Calcium-sulfhydrat	Arsenigsäure-anhydrid

Das Arsenigsäureanhydrid wird von dem überschüssigen Calciumhydroxyd als Calciumarsenit gebunden.

Einfach-Schwefelbaryum: BaS, entsteht in einer ähnlichen Weise wie das Einfach-Schwefelcalcium (vergl. auch S. 604). Dasselbe bildet eine röthlichweisse, oder in Folge der Kohlebeimengung grau-weisse Masse, welche in heissem Wasser, unter Bildung von Baryumhydroxyd und Baryumsulfhydrat löslich ist. Das Einfach-Schwefelbaryum dient als Material zur Darstellung von Baryumhydroxyd und von anderen Baryumverbindungen.

Baryumsulfhydrat: $Ba(SH)^2$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Barytwasser. Beim Verdunsten im Vacuum krystallisirt es in weissen, vierseitigen Säulen.

Phosphorcalcium: Ca^3P^2, entsteht neben Calciumpyrophosphat beim Leiten von Phosphordampf über glühenden Aetzkalk oder beim Werfen von Phosphorstückchen auf glühenden Aetzkalk. Braunrothe Masse.

Blei, Pb.

Atomgewicht 206,5, zwei- und vierwerthig.

Das Blei — *Plumbum* — zeigt in einzelnen seiner Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der alkalischen Erdmetalle. So ist z. B. das Bleisulfat isomorph mit dem Baryum- und Strontiumsulfat, das Bleicarbonat isomorph mit dem Arragonit. Beide Bleiverbindungen sind ebenso wie die entsprechenden der alkalischen Erdmetalle nahezu unlöslich in Wasser. Die Haloidverbindungen des Bleies sind jedoch zum Unterschiede von denen der alkalischen Erdmetalle in Wasser schwer löslich, auch zeigt das Bleioxyd nur eine sehr schwache alkalische Reaction, während die Oxyde des Calciums, Baryums und Strontiums stark alkalisch reagiren.

Geschichtliches. Das metallische Blei ist bereits seit den frühesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung, jedoch selten in gediegenem Zustande. Das wichtigste und in grösster Menge vorkommende Bleierz ist das Schwefelblei: PbS, welches sich sowohl rein als Bleiglanz, als auch in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen findet. Seltener sind die salzartigen Verbindungen des

Bleies: Bleisulfat oder Vitriolbleierz: $PbSO^4$; Bleicarbonat oder Weissbleierz: $PbCO^3$; Bleichromat oder Rothbleierz: $PbCrO^4$; Bleimolybdat oder Gelbbleierz: $PbMoO^4$; Bleiwolframat oder Scheelbleierz: $PbWO^4$; Bleiphosphat oder Braun- oder Grünbleierz: $3[Pb^3(PO^4)^2] + PbCl^2$, und manche andere. In Spuren kommt das Blei im Meerwasser vor, sehr selten dagegen in Quell-, Fluss- und Brunnenwässern.

Gewinnung. Zur hüttenmännischen Gewinnung des Bleies dient fast ausschliesslich der Bleiglanz, unter Anwendung der beiden nachstehenden Methoden.

a) Niederschlagarbeit. Der von Gangart möglichst befreite Bleiglanz wird im zerkleinerten Zustande in Schachtöfen mit metallischem Eisen (Eisengranalien: Roheisen, welches durch Eingiessen in Wasser gekörnt ist) und Eisenfrischschlacken (s. Eisen) niedergeschmolzen:

PbS	+	Fe	=	FeS	+	Pb
Schwefelblei		Eisen		Schwefeleisen		Blei

Das durch diesen Process gebildete metallische Blei sammelt sich am Boden des Schachtofens an, darüber gelagert ist der sogenannte Bleistein, welcher im Wesentlichen aus Schwefeleisen und Schwefelblei besteht, und über dem Bleistein befindet sich dann die Schlacke. Der Bleistein wird behufs weiterer Gewinnung des noch darin befindlichen Bleies geröstet und alsdann nochmals in obiger Weise niedergeschmolzen.

b) Röstarbeit. Nach diesem zweiten, in der Technik meist bei Bleiglanz mit quarzarmer Gangart angewendeten Verfahren, röstet man den Bleiglanz auf Flammenöfen zunächst so lange, bis das Erz durch Aufnahme von Sauerstoff theilweise in Bleioxyd und Bleisulfat übergeführt ist. Die so erhaltene, stets noch unzersetztes Schwefelblei enthaltende Masse wird alsdann entweder in Schachtöfen niedergeschmolzen oder in Flammenöfen geschmolzen. Bleioxyd, Schwefelblei und Bleisulfat wirken hierbei derartig auf einander ein, dass metallisches Blei gebildet wird und Schwefligsäureanhydrid entweicht:

$2PbO$	+	PbS	=	$3Pb$	+	SO^2
Bleioxyd		Schwefelblei		Blei		Schwefligsäureanhydrid
$PbSO^4$	+	PbS	=	$2Pb$	+	$2SO^2$
Bleisulfat		Schwefelblei		Blei		Schwefligsäureanhydrid

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Blei — das Werkblei — enthält meist kleine Mengen von Silber, man sucht daher letzteres durch einen, auf sogenannten Treibherden ausgeführten Oxydationsprocess daraus zu gewinnen (s. Silber). Das hierbei erhaltene Bleioxyd — die Bleiglätte — wird alsdann durch Reduction mit Kohle wieder in metallisches Blei verwandelt.

Ist das Werkblei so arm an Silber, dass die Abscheidung desselben nicht lohnt, dagegen noch derartig mit Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen und Zink verunreinigt, dass es nicht direct verwendet werden kann, so wird es noch gereinigt, raffinirt. Dieser Reinigungsprocess besteht im Wesentlichen in einem wiederholten Schmelzen des Werkbleies bei Luftzutritt und Abziehen der auf der Oberfläche sich ansammelnden, die Oxyde der verunreinigenden Metalle enthaltenden Bleikrätze. Diese Oxydation der Fremdmetalle wird bisweilen durch Polen des geschmolzenen Bleies noch gefördert. Letztere Operation be-

steht in einer directen oder indirecten (Umrühren mit grünem Holze) Zufuhr von Wasserdampf.

Chemisch rein wird das Blei durch Reduction von reinem Bleioxyd mit Kohle oder durch allmäliges Erhitzen von oxalsaurem Blei im Kohletiegel (hessischer Tiegel, mit einer Masse aus Kohle und Dextrin ausgekleidet) erhalten.

Eigenschaften. Das Blei ist ein bläulich-graues, stark glänzendes, sehr weiches, dehnbares Metall. Es lässt sich in Folge letzterer Eigenschaft leicht mit dem Messer schneiden, färbt auf Papier mit grauem Striche ab und lässt sich in dünne Blättchen und in feinen Draht verwandeln. Die Festigkeit desselben ist jedoch nur eine sehr geringe. Das Blei schmilzt bei 325° und hat ein specifisches Gewicht von 11,37. Bei heftigem Rothglühen fängt es an zu verdampfen; bei Weissgluth kommt es ins Kochen, ohne jedoch sich destilliren zu lassen. Lässt man das geschmolzene Blei langsam erkalten, so krystallisirt es in regelmässigen Octaëdern. Beim Erstarren zieht es sich beträchtlich zusammen. In trockener reiner Luft wird das Blei nicht verändert; an feuchter Luft verliert es schnell seinen Glanz, indem es sich mit einer dünnen grauen Schicht von Bleioxydul: Pb^2O, überzieht. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich noch rascher und verwandelt sich in Folge dessen zunächst in ein graugelbes Pulver, die Bleiasche, ein Gemenge von Bleioxydul: Pb^2O, und Bleioxyd: PbO, welches dann bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in Bleioxyd, Bleiglätte, übergeht.

Von reinem, vollkommen luftfreiem Wasser wird das Blei nicht verändert; ist das Wasser jedoch lufthaltig, so wird das Blei an der Oberfläche langsam in Bleihydroxyd: $Pb(OH)^2$, verwandelt, welches sich theilweise in dem Wasser löst und dasselbe somit bleihaltig macht. Destillirtes Wasser, Regenwasser und anderes weiches Wasser nehmen daher bei der Aufbewahrung in Bleigefässen, oder beim Hindurchleiten durch bleierne Röhren, leicht Blei auf. Ist das Wasser dagegen luft- und zugleich kohlensäurehaltig, oder enthält dasselbe Salze gelöst (kohlensaure, schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen), wie z. B. das Brunnenwasser, so nimmt es kein Blei oder doch nur minimale, der Gesundheit nicht mehr schädliche Mengen von Blei auf, da die gelöste Kohlensäure, bezüglich die vorhandenen Salze, die Oxydation und Lösung des Bleies dadurch verhindern, dass sich in den Bleiröhren oder Bleigefässen, mit denen derartiges Wasser in längere Berührung kommt, ein dünner Ueberzug von basisch-kohlensaurem und schwefelsaurem Blei bildet, der das Metall dann vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt. Letzteres findet namentlich dann statt, wenn die Bleiröhren, wie es bei Wasserleitungen der Fall zu sein pflegt, dauernd mit Wasser gefüllt sind. Die oft hervorgehobene Vorsichtsmaassregel, die ersten, länger gestandenen Antheile des Wassers aus den Bleiröhren vor dem Gebrauch erst abfliessen zu lassen, dürfte weiter jede Gefahr beseitigen.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen selbst in der Wärme das Blei in festen Massen (Bleiplatten) nur wenig an, weil das entstehende schwer

lösliche Chlorblei und Bleisulfat einen festsitzenden, das übrige Metall vor weiterer Einwirkung schützenden Ueberzug bildet. Chemisch reines Blei wird hierbei stärker angegriffen als solches, welches geringe Beimengungen fremder Metalle enthält. Fein vertheiltes Blei wird jedoch von diesen Säuren in die entsprechenden Salze verwandelt. Leicht löslich ist das Blei in verdünnter Salpetersäure, welche es in Bleinitrat: $Pb(NO^3)^2$, verwandelt. Bei Zutritt der Luft wird das Blei auch von schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, gelöst.

Aus den Lösungen seiner Salze wird das Blei durch metallisches Eisen oder Zink als Metall in glänzenden, krystallinischen, oft baumähnlich zusammenhängenden und verzweigten Blättchen abgeschieden — Bleibaum.

In seinen Salzen, welche giftig sind, tritt das Blei als zweiwerthiges Element auf. Dieselben sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Sie sind nicht flüchtig und zeichnen sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus. Die löslichen Neutralsalze des Bleies, z. B. das Bleinitrat, röthen meist Lackmus. Die meisten Bleisalze sind in Wasser schwer- oder unlöslich.

Erkennung. Alle Bleisalze liefern beim Erhitzen auf der Kohle mittelst der reducirenden Löthrohrflamme, sowohl für sich, als auch gemischt mit wasserfreiem Natriumcarbonat, glänzende Metallkügelchen, die sich ausplatten lassen. Zugleich bildet sich auf der Kohle ein gelber Beschlag von Bleioxyd. Durch Schwefelwasserstoff (in neutraler und in saurer Lösung), sowie durch Schwefelammonium werden die Bleisalze als schwarzes, in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlösliches, in warmer Salpetersäure lösliches Schwefelblei: PbS, gefällt. Unlösliche Bleisalze werden durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt. In verdünnten, Salzsäure enthaltenden Bleisalzlösungen wird durch Schwefelwasserstoff zunächst ein rother Niederschlag von Bleisulfochlorid: Pb^2SCl^2, erzeugt, der jedoch bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff sich in schwarzes Schwefelblei verwandelt. Das Blei wird ferner aus den neutralen oder den sauren Lösungen seiner Salze durch Schwefelsäure und lösliche Sulfate als Bleisulfat: $PbSO^4$, gefällt, welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich, in Aetznatron oder Aetzkali, sowie in Ammoniumtartrat, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, leicht löslich ist. Durch Digestion mit Ammoniumcarbonat oder mit saurem Natriumcarbonat wird das Bleisulfat leicht in Bleicarbonat übergeführt, welches nach sorgfältigem Auswaschen sich dann leicht in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure löst.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen weisses, krystallinisches Chlorblei: $PbCl^2$, welches schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser oder in Salzsäure löslich ist. In sehr verdünnten Bleisalzlösungen entsteht durch

Salzsäure und lösliche Chlormetalle keine Fällung. Jodkalium fällt gelbes, in heissem Wasser und in Essigsäure lösliches Jodblei: PbJ^2. Kaliumchromat (gelbes und rothes) erzeugt einen gelben Niederschlag von Bleichromat: $PbCrO^4$, unlöslich in Essigsäure, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Kalium- oder Natriumhydroxyd, daraus durch Essigsäure wieder fällbar: Unterschied von den Salzen des Wismuths und Baryums.

Kalium- und Natriumhydroxyd bewirken einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Bleihydroxyd: $Pb(OH)^2$. Ammoniakflüssigkeit fällt weisses, basisches Bleisalz aus essigsaurer Lösung erst nach einiger Zeit.

Lösliche kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure und arsensaure Salze fällen Bleisalze in Gestalt der entsprechenden Verbindungen, welche alle in überschüssigem Aetzkali löslich sind.

Quantitative Bestimmung des Bleies. Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht gewöhnlich in Gestalt von Bleisulfat. Zu diesem Behufe versetze man die nicht zu verdünnte Auflösung des zu bestimmenden Bleisalzes mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure im geringen Ueberschusse, füge ein gleiches Volum Alkohol zu, lasse absetzen, filtrire den Niederschlag durch ein gewogenes Filter (s. S. 238) ab, wasche ihn mit einem Gemische von Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen aus, trockne ihn bei 100° bis zum constanten Gewichte, und wäge denselben. An Stelle eines gewogenen Filters lässt sich auch zum Sammeln des Bleisulfatniederschlages ein gewöhnliches Filter verwenden. Letzteres ist dann vor der Wägung in der Platinspirale zu verbrennen, die Asche desselben in einen gewogenen Porcellantiegel zu schütten, mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure zu erwärmen, dann 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zuzufügen, die Flüssigkeit zu verdampfen und der Rückstand schwach zu glühen, um das durch das Einäschern etwa reducirte Blei wieder in Bleisulfat zu verwandeln. Schliesslich füge man der so behandelten Filterasche die ganze Menge des Bleisulfats zu und erhitze bis zur anfangenden Rothgluth.

Hat man das zu bestimmende Bleisalz zuvor in einer Säure (Salpetersäure) lösen müssen, so dampfe man die Lösung nach Zusatz der zur Fällung genügenden Menge Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein, nehme mit wenig Wasser auf und setze dann ein gleiches Volum Alkohol zu.

Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(302,5)}{PbSO^4} : \underset{(206,5)}{Pb} = \text{gefundene Menge } PbSO^4 : x.$$

Im Falle, dass ein Zusatz von Alkohol bei der Fällung des Bleies als Bleisulfat nicht angeht, fälle man das Blei zunächst aus nicht zu saurer Lösung vollständig durch Schwefelwasserstoff aus, sammele das so gebildete Schwefelblei auf einem Filter, wasche es mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser aus und glühe den getrockneten Niederschlag, nachdem man das Filter verbrannt und etwas Schwefelpulver darüber gestreut hat, im Wasserstoffstrome bei ziemlich starker Rothgluth (siehe S. 250). Man lasse hierauf im Wasserstoffstrome erkalten und wiederhole die Operation so oft, bis das restirende Schwefelblei, PbS, constantes Gewicht besitzt.

Das getrocknete Schwefelblei kann auch durch Digestion mit rauchender Salpetersäure, nachdem es mit der Filterasche in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht ist, in Bleisulfat verwandelt, und, nach Zusatz einiger Tropfen

verdünnter Schwefelsäure, durch Eindampfen und schwaches Glühen des rein weiss gewordenen Verdampfungsrückstandes als solches bestimmt werden. Nach Zusatz der rauchenden Salpetersäure ist der Porcellantiegel sofort sorgfältig mit einem Uhrglase zu bedecken und es ist dann im Uebrigen ähnlich wie bei der Bestimmung des Antimons als Sb^2O^4 (s. S. 363) zu verfahren.

Aus den meisten Bleiverbindungen lässt sich auch das Blei durch Schmelzen mit der 4- bis 5fachen Menge Cyankalium in einem gut glasirten Porcellantiegel als Metall abscheiden und durch Sammeln auf einem gewogenen Filter bestimmen. Das metallische Blei ist zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem und schliesslich mit reinem Alkohol auszuwaschen.

Maassanalytisch kann das Blei in neutraler oder essigsaurer Lösung mittelst titrirter Kaliumdichromatlösung (etwa 10 g $K^2Cr^2O^7$: 1000 ccm) bestimmt werden. Letztere lasse man aus einer Bürette unter Umrühren so lange zu der Bleilösung fliessen, bis der entstehende Niederschlag von Bleichromat sich rasch absetzt und ein, mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen der darüber befindlichen klaren Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Silbernitratlösung (auf einer Porcellanplatte) eine rothbraune Färbung von Silberchromat hervorbringt. 1 Mol. $K^2Cr^2O^7 = 295$ Gew.-Thln. entspricht 2 Atomen Blei = 413 Gew.-Thln.:

$$\underset{(2\,Pb = 413)}{2\,[Pb(C^2H^3O^2)^2]} + \underset{(295)}{K^2Cr^2O^7} + H^2O = 2\,PbCrO^4 + 2\,C^2H^3KO^2 + 2\,C^2H^4O^2.$$

Ausmittelung des Bleies bei Gegenwart von organischen Substanzen (Gerichtliche Fälle etc.).

Ist die Menge des organischen Beiwerks, in dem das Blei nachgewiesen werden soll, nicht allzubeträchtlich (z. B. im Wachstuch, in Gummiwaaren), so glühe man die getrocknete Masse zunächst in einem bedeckten Porcellantiegel bis zur vollständigen Verkohlung, öffne dann den Tiegel und rühre die Masse mit einem blanken Eisendrahte um, damit die Kohle noch möglichst verglimme. Der Rückstand, welcher das Blei theilweise als Metall — Bleikörner —, theilweise als Oxyd enthält, werde mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit digerirt und die so erhaltene Lösung alsdann nach dem Filtriren und Eindampfen weiter zur Prüfung auf Blei verwendet.

Ist das Untersuchungsobject voluminöser Natur (bei forensisch-chemischen Analysen, im Schnupftabak etc.), so zerstört man geeigneter die organische Substanz durch Oxydation mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat (siehe S. 350) und filtrirt die Lösung kochend heiss, um das gebildete Chlorblei in Lösung zu halten. Ist das Blei in einer nicht zu geringen Menge vorhanden, so wird sich meist schon beim Erkalten des Filtrats etwas Chlorblei in glänzenden, schweren Nadeln abscheiden, welche man dann direct nach dem Abfiltriren zur weiteren Prüfung auf Blei benutzen kann (Erzeugung von Metallkörnern; Prüfung der wässerigen Lösung derselben mit Reagentien). Aus der klaren, nicht zu sauren Lösung scheidet man alsdann das Blei zunächst durch Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas und Stehenlassen der Flüssigkeit während 24 Stunden vollständig als Schwefelblei ab, sammelt dies auf einem kleinen Filter, wäscht es mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser gut aus, bringt es mit dem Filter in ein Becherglas (bei grösseren Mengen von Schwefelblei kann dasselbe durch Abspritzen leicht vom Filter getrennt und in verdünnter heisser Salpetersäure, behufs weiterer Prüfung, gelöst werden), übergiesst es tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, digerirt damit einige Zeit, dampft nach Zusatz von etwas Schwefelsäure die Mischung auf ein ganz kleines Volum ein, nimmt mit wenig Wasser den Rückstand auf und setzt das doppelte Volum Alkohol zu. Das auf diese Weise abgeschie-

dene Bleisulfat ist nach dem Absetzen auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen auszuwaschen und dann einige Stunden mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung zu digeriren, um es in Bleicarbonat überzuführen. Letzteres ist alsdann abzufiltriren, durch Auswaschen mit Wasser vollständig von gebildetem Ammoniumsulfat zu befreien und schliesslich in wenig verdünnter Salpetersäure aufzulösen. Die so erhaltene Lösung von Bleinitrat benutze man alsdann, nachdem man sie durch Eindampfen zur Trockne von freier Salpetersäure befreit hat, zu weiteren Reactionen auf Blei: Fällung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, verdünnter Schwefelsäure, Kaliumchromat, Kaliumhydroxyd, Zink, Jodkalium etc., wie oben erörtert ist.

Nachweis des Bleies im Wasser. Um Blei im Trinkwasser nachzuweisen, dampfe man 1 bis 10 Liter desselben unter Zusatz von 2 bis 20 Tropfen Salpetersäure in einer gut glasirten, bleifreien Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne ein, nehme den Rückstand mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auf und sättige die klare Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Eine schwarzbraune Fällung oder Trübung, welche namentlich dann hervortritt, wenn das Gefäss (Cylinder) mit der zu prüfenden Flüssigkeit auf ein weisses Papier gesetzt wird und man durch die Flüssigkeitsschicht hindurchsieht, weist auf die Anwesenheit des Bleies hin. Der aus Schwefelblei bestehende Niederschlag ist eventuell zur grösseren Sicherheit, wie oben erörtert, noch weiter auf Blei zu prüfen.

Im Weine. Das Blei kann hierin entweder durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den mit Salzsäure angesäuerten Wein, an der Bildung von Schwefelblei (schwarzbraune Färbung oder Fällung) erkannt werden, oder man dampfe den Wein (100 bis 500 ccm) mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne ein, verkohle den Rückstand in einem Porcellantiegel (siehe oben), ziehe aus dem Rückstande das Blei durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure aus, und behandle die erzielte Lösung, wie oben erörtert ist.

Im Oele, Firniss etc. Dasselbe (100 g) werde mit einem gleichen Volumen Wasser, welches mit Salzsäure oder Salpetersäure sauer gemacht ist, in der Wärme längere Zeit geschüttelt und die klare, wässerige Lösung dann durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft.

In der Glasur von Töpfen und Geschirren. Um bleihaltige Glasuren überhaupt als solche zu erkennen, fülle man die zu untersuchenden Gefässe $^1/_2$ bis $^2/_3$ mit verdünnter Salpetersäure an, dampfe zur Trockne ein, nehme den Rückstand mit wenig Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, auf und prüfe die klare Flüssigkeit zunächst durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff. Eine Braunfärbung deutet auf einen Bleigehalt hin (siehe Thonwaaren).

Um den Nachweis der Schädlichkeit einer Bleiglasur zu führen, lasse man in dem zu untersuchenden Gefässe eine Lösung von 2 Thln. Kochsalz in 60 Thln. Wasser und 2 Thln. 30procentiger Essigsäure (*Acetum concentratum*) auf ein kleines Volum eindampfen und prüfe dann die rückständige Flüssigkeit ebenfalls mit Schwefelwasserstoff auf Blei.

Ueber den Nachweis des Bleies im Zinn (siehe S. 448), über den Nachweis des Bleies in Gummiwaaren siehe auch unter Zink.

Bleihaltige Farben werden erkannt durch die Schwärzung, welche sie beim Betupfen mit starkem Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium erleiden, sowie durch die Metallkörner, welche sie beim Erhitzen auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme liefern.

Anwendung. Das Blei findet technisch eine ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Röhren, Platten, Geschossen, Pfannen, Geräthschaften etc. Eine Legirung mit Antimon findet als Hartblei zur Herstellung von Lettern etc. Anwendung. Das zur Fabrikation von Schrot gebrauchte Blei enthält Arsen (0,3 bis 0,8 Proc.). Ueber die Legirungen des Bleies mit Zinn siehe S. 449.

Prüfung des Bleies. Reines Blei kennzeichnet sich schon dadurch, dass es geschmolzen sich nur mit einer dünnen, beim Bewegen leicht zerreissenden Haut überzieht. Unreines Blei scheidet hierbei die Hauptmenge der fremden Metalle als „Krätze" ab. Die sonstige Prüfung des Bleies auf Eisen, Zink, Kupfer, Wismuth, Arsen und Antimon geschieht im Wesentlichen nach den Regeln der qualitativen Analyse, unter Anwendung einer Lösung des zu prüfenden Bleies in verdünnter Salpetersäure.

Verbindungen des Bleies.

Halogenverbindungen.

Das Blei vereinigt sich nur mit je zwei Atomen der Halogene: Chlor, Brom, Jod und Fluor zu beständigen Verbindungen. Halogenverbindungen, die auf ein Atom Blei vier Atome Halogen enthalten, sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt.

Chlorblei, Bleichlorid: $PbCl^2$, findet sich in der Natur in kleinen, nadelförmigen Krystallen als Cotunnit in den Spalten des Vesuvs. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Kochen von fein vertheiltem Blei oder Bleioxyd mit Salzsäure oder durch Zusatz von Salzsäure oder von einem löslichen Chlormetalle zu der concentrirten wässerigen Lösung eines Bleisalzes (essigsaures Blei). In kaltem Wasser ist das Chlorblei schwer löslich (1 : 135), leichter in kochendem Wasser (1 : 30), woraus es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Salzsäure haltiges Wasser löst weniger Chlorblei als reines Wasser. Erhitzt, schmilzt das Chlorblei (bei 498° C.) und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse. Das Chlorblei vereinigt sich mit Bleioxyd in mehreren Verhältnissen zu basischen Salzen (Oxychloriden), von denen einige als Malerfarbe dienen. So z. B. Turner's Gelb, sowie das Casseler Gelb, welches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salmiak bereitet wird. Das Oxychlorid: $PbO + PbCl^2$, findet sich in der Natur als Matlockit.

Bromblei, $PbBr^2$, gleicht dem Chlorblei bezüglich der Darstellungsweise und der Eigenschaften. Glänzende, weisse Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

Jodblei: PbJ^2.

Moleculargewicht: 460,5.

(In 100 Thln., Pb: 44,84, J: 55,16.)

Syn.: *Plumbum jodatum*, Bleijodid.

Darstellung. In eine Auflösung von 1 Thl. Bleinitrat in 20 Thln. Wasser giesse man unter Umrühren eine Lösung von 1 Thl. Jodkalium in 10 Thln. Wasser:

$Pb(NO^3)^2$	+	$2KJ$	=	PbJ^2	+	$2KNO^3$
Bleinitrat		Jodkalium		Jodblei		Kaliumnitrat
(330,5)		(332)		(460,5)		

Der Niederschlag ist auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem, destillirtem Wasser gut auszuwaschen und bei mässiger Wärme zu trocknen. An Stelle des Bleinitrats kann man auch Bleiacetat zur Darstellung von Jodblei verwenden, indem man 9 Thle. davon in 90 Thln. Wasser löst und diese Flüssigkeit in eine Lösung von 8 Thln. Jodkalium in 80 Thln. Wasser unter Umrühren eingiesst. Man erleidet jedoch hierbei einen Verlust an Jodblei, indem ein Theil desselben durch das gebildete Kaliumacetat in Lösung gehalten wird.

Eigenschaften. Das Jodblei bildet ein citronengelbes Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich (1 : 1250), in heissem Wasser schwer löslich (1 : 200) ist. Aus heisser wässeriger Lösung oder aus einer Lösung in heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt das Jodblei in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Beim Erhitzen färbt sich das Jodblei zunächst dunkler, um schliesslich bei höherer Temperatur, unter Entwickelung von Joddämpfen und Bildung von Bleioxyjodid, zu schmelzen. Ammoniakgas verwandelt das Jodblei in eine weisse Verbindung: $PbJ^2 + 2NH^3$. Mit den Halogenverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich das Jodblei zu Doppelsalzen. Löst man Jodblei in kochender Chlorammoniumlösung, so scheiden sich beim Erkalten zunächst gelbe Nadeln von Bleijodidchlorid: $PbJ^2 + PbCl^2$, ab; aus der Mutterlauge resultiren dann beim Verdunsten weisse Krystalle von Bleijodid-Chlorammonium: $PbJ^2 + 2NH^4Cl + 2H^2O$.

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken dienenden Jodbleies ergiebt sich durch das Aeussere und die vollständige Löslichkeit in kochender Salmiaklösung. Letztere Lösung liefert nach dem Ausfällen des Bleies durch Schwefelwasserstoff ein Filtrat, welches nach dem Verdampfen einen vollständig flüchtigen Rückstand hinterlässt: Alkalisalze etc.

Fluorblei: PbF^2, entsteht als weisses, schwerlösliches Pulver beim Zusammenbringen von Bleiacetatlösung mit Fluorwasserstoffsäure.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bleies.

Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen:

Pb^2O: Bleisuboxyd oder Bleioxydul,
PbO: Bleioxyd,
Pb^2O^3: Bleisesquioxyd,
PbO^2: Bleisuperoxyd.

Eine weitere Sauerstoffverbindung des Bleies ist die Mennige: Pb^3O^4, welche man jedoch als eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd oder von Bleisesquioxyd mit Bleioxyd auffasst.

Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bleies ist bisher nur eine mit Sicherheit bekannt:

$Pb(OH)^2$: Bleihydroxyd.

Bleisuboxyd, Bleioxydul: Pb^2O. Das Bleisuboxyd entsteht als ein dunkelgraues Pulver, wenn Blei bei niederer Temperatur an der Luft geschmolzen wird: Bleiasche. Rein wird dasselbe als ein schwarzes Pulver erhalten durch Erhitzen von oxalsaurem Blei auf etwa 300°. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt das Bleisuboxyd in Bleioxyd und Blei, bei Luftzutritt erhitzt, geht es vollständig in Bleioxyd über.

Bleioxyd: PbO.

Moleculargewicht: 222,5.

(In 100 Thln., Pb: 92,81, O: 7,19.)

Syn.: *Plumbum oxydatum*, *Lithargyrum*, Bleiglätte, Silberglätte, Goldglätte, Glätte, Massicot.

Geschichtliches. Das Bleioxyd war ebenso wie das metallische Blei bereits im Alterthume bekannt, wurde jedoch kaum von anderen Bleiverbindungen unterschieden.

Das Bleioxyd findet sich nur sehr selten in der Natur (zu Zomelahuacan in Veracruz). Künstlich dargestellt kommt es in zweierlei Gestalt zur Anwendung, entweder als Massicot (gelbes, ungeschmolzenes Bleioxyd) oder als Bleiglätte, *Lithargyrum* (rothgelbes, geschmolzenes Bleioxyd).

Darstellung. a) Massicot. Das gelbe, als Malerfarbe verwendete Bleioxyd wird durch vorsichtiges Erhitzen von Bleicarbonat oder von Bleinitrat bis zur schwachen Rothgluth erhalten.

b) Bleiglätte, *Lithargyrum*. Die Bleiglätte wird in grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei (s. Silber), wobei das geschmolzene Blei auf flachen Herden — Treibherden — durch einen heissen Luftstrom oxydirt wird. Zunächst wird hierbei ein grauschwarz gefärbtes Product: der Abstrich — durch Kupferoxyd und Oxyde anderer Metalle gefärbt — erzielt, welches so lange entfernt wird, bis die helle Farbe der gebildeten Bleiglätte eine genügende Reinheit derselben anzeigt. Alsdann sammelt man die abfliessenden Massen und pulvert und schlämmt sie nach dem Erkalten.

Eigenschaften. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder gelbrothes, schweres Pulver, welches beim Erwärmen eine braunrothe Färbung annimmt. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen, aus glänzenden, meist blätterigen Krystallen bestehenden Masse. Erfolgt die Abkühlung rasch, so resultiren gelbe, dem rhombischen Systeme angehörende Krystalle vom specifischen Gewicht 9,3: die sogenannte Silberglätte; erfolgt die Abkühlung dagegen langsam, so entsteht mehr oder weniger rothes Bleioxyd

in Form von quadratischen Tafeln vom specifischen Gewicht 9,15: die sogenannte Goldglätte. Das krystallisirte Bleioxyd ist somit dimorph. Das gelbe Bleioxyd kann schon durch Druck oder Reibung in das rothe verwandelt werden. Dagegen wird das rothe Bleioxyd zu gelbem, wenn es nahe zum Schmelzen erhitzt oder geschmolzen wird. In Wasser ist das Bleioxyd nur sehr wenig löslich, es ertheilt jedoch demselben eine schwach alkalische Reaction. In Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure ist das Bleioxyd leicht löslich, ebenso in Kalium- und Natriumhydroxydlösung. Beim Aufbewahren nimmt es aus der Luft Kohlensäureanhydrid auf und geht in Folge dessen zum Theil in Basisch-Bleicarbonat über; die Bleiglätte ist daher in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren, bezüglich vor dem Gebrauch durch schwaches Glühen von Kohlensäureanhydrid und Wasser zu befreien.

Die Bleiglätte dient zur Herstellung von Krystallglas, von Oelfirnissen, von Bleipflaster, zur Glasur von Thonwaaren etc.

Prüfung. Eine Probe der Bleiglätte (5 g) löse sich beim allmäligen Eintragen in ein erwärmtes Gemisch gleicher Theile Salpetersäure und Wasser (je 10 g) ohne oder doch nur mit kaum bemerkbarem Aufbrausen: Basisch-Bleicarbonat —, vollständig oder doch fast vollständig auf: Sand, Eisenoxyd, Bleisulfat, Bleisuperoxyd. Ein brauner, auf Zusatz von etwas Oxalsäure verschwindender unlöslicher Rückstand weist auf die Anwesenheit von Mennige hin. Der Glühverlust soll nach der *Pharm. germ. Ed. II.* höchstens 2 Proc. betragen; hiernach würde ein Gehalt von etwa 14 Proc. Basisch-Bleicarbonat gestattet sein.

Zink, Eisen, Calciumverbindungen. Die auf obige Weise gewonnene salpetersaure Lösung werde, nachdem sie nach der Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit worden ist, auf Zusatz von Ammoniak kaum verändert: Eisen, Zink —, ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Natriumcarbonatlösung eine Trübung oder Fällung: Calciumverbindungen.

Kupfer. Ein anderer Theil obiger salpetersaurer Lösung liefere nach dem Uebersättigen mit Ammoniak kein blaugefärbtes Filtrat, ebensowenig werde durch Digestion einer Probe der fraglichen Bleiglätte (etwa 5 g) mit Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonatlösung eine blaugefärbte Lösung erzielt.

Metallisches Blei. 5 g der zu prüfenden Bleiglätte mit 5 g Wasser angeschüttelt und dann mit 20 g concentrirten Essigs (*Acetum concentratum*) in einem Reagensglase bis zum Verschwinden der Glätte gekocht, dürfen nach der Verdünnung mit Wasser nur einen sehr geringen, bei Besichtigung mit der Loupe sich als metallisches Blei erweisenden grauen Absatz geben (nicht über 1 Procent).

Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat: $Pb(OH)^2$, wird als ein weisser, flockiger Niederschlag durch Fällung einer wässerigen Lösung von Bleinitrat mit Ammoniak oder mit Kali- oder Natronlauge erhalten. In letzterem Falle ist jedoch ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden und nur so viel davon zuzufügen, bis die Mischung stark alkalisch reagirt. In Wasser ist das Bleihydroxyd nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Kali- und Natronlauge als $Pb(OK)^2$ und $Pb(ONa)^2$, nicht aber in Ammoniakflüssigkeit. Beim Kochen der Lösung des Bleihydroxyds in Natron- oder Kalilauge scheidet sich je nach der Concentration der letzteren gelbes oder rothes Bleioxyd aus.

Bleisesquioxyd: Pb^2O^3, scheidet sich allmälig als ein röthlichgelbes Pulver ab beim Vermischen einer kalten Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge mit einer Lösung von Natriumhypochlorit. Mit sauerstoffhaltigen Säuren liefert das Bleisesquioxyd Bleisuperoxyd und Bleioxydsalze.

Bleisuperoxyd: PbO^2, kommt in der Natur als Schwerbleierz fertig gebildet vor. Als dunkelbraunes Pulver bleibt dasselbe zurück, wenn man Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Auch durch Kochen von Chlorblei- oder von Bleiacetatlösung mit Chlorkalklösung, sowie beim Schmelzen von 4 Thln. Bleioxyd mit 8 Thln. Kaliumnitrat und 1 Thl. Kaliumchlorat, ferner beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 8 Thln. Bleiacetat, gelöst in 20 Thln. Wasser, mit 7 Thln. Soda, gelöst in 15 Thln. Wasser, wird Bleisuperoxyd erhalten. Bei der Elektrolyse alkalischer Bleisalzlösungen resultirt Bleisuperoxyd als braunschwarze, schuppig-krystallinische Masse. Salpetersäure greift Bleisuperoxyd nicht an, ebensowenig Essigsäure; Salzsäure führt es unter Entwickelung von Chlor in Chlorblei über. Für sich oder mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt das Bleisuperoxyd Sauerstoff, indem es zunächst in Mennige und schliesslich in Bleioxyd übergeführt wird, welches sich dann bei Anwesenheit von Schwefelsäure in Bleisulfat verwandelt. Beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge löst sich das Bleisuperoxyd auf zu bleisaurem Kalium, Bleiplumbat: $K^2PbO^3 + 3H^2O$; letzteres scheidet sich im Vacuum in farblosen Krystallen aus.

Das Bleisuperoxyd dient als Oxydationsmittel, sowie in der Zündwaarenindustrie, gemengt mit Bleinitrat: oxydirte Mennige.

Bleisäure: H^2PbO^3, entsteht als blauschwarze Masse bei der Elektrolyse einer schwach natronhaltigen Bleiacetatlösung.

Mennige.

(In 100 Thln., Pb: 90 bis 91,0, O: 9,0 bis 10,0.)

Syn.: *Minium*, *Sandix*, *Plumbum oxydatum rubrum*, rothes Bleioxyd, Pariser Roth.

Geschichtliches. Auch das rothe Bleioxyd war bereits im Alterthume als Minium bekannt, wurde jedoch häufig mit dem Zinnober verwechselt.

Unter obigen Namen ist ein schön ziegelroth gefärbtes, schweres Pulver von nicht ganz constanter Zusammensetzung im Gebrauche. Als wesentlicher Bestandtheil desselben ist ein Oxyd von der Zusammensetzung Pb^3O^4 zu betrachten. Diese Verbindung, Pb^3O^4, ist jedoch nicht als ein eigenthümliches Oxyd des Bleies, sondern entweder als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd: $PbO + Pb^2O^3$, oder von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $2PbO + PbO^2$, aufzufassen.

Darstellung. Die Mennige wird im Grossen durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem Bleioxyd (Massicot) in Flammenöfen auf 300° bis 400° erhalten. Hierbei ist ein steter Zutritt der Luft, ein häufiges Umrühren und ein genaues Innehalten der Temperatur erforderlich. Bisweilen verwandelt man auch geschmolzenes Blei in Flammenöfen durch Luftzutritt zunächst in ungeschmolzenes gelbes Bleioxyd und führt dieses dann, nach dem Schlämmen, in obiger Weise in Mennige über.

Eigenschaften. Die Mennige bildet ein schön ziegelrothes, schweres Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Das specifische Gewicht der Mennige beträgt nahezu 9,0. Bei höherer Temperatur giebt die Mennige Sauerstoff ab, und es bleibt Bleioxyd zurück. In Salpetersäure löst sich die Mennige theilweise unter Bildung von Bleinitrat und Zurücklassung von braunem Bleisuperoxyd:

$$Pb^3O^4 + 4HNO^3 = 2Pb(NO^3)^2 + PbO^2 + 2H^2O$$

Mennige, Salpetersäure, Bleinitrat, Bleisuperoxyd, Wasser

Auf Zusatz von Oxalsäure oder Zucker tritt vollständige Lösung ein (siehe unten).

Ueberschüssige Salzsäure entwickelt daraus beim Erwärmen Chlor:

$$Pb^3O^4 + 8HCl = 2Cl + 3PbCl^2 + 4H^2O$$

Mennige, Chlorwasserstoff, Chlor, Chlorblei, Wasser

Kleine Mengen von Salzsäure verwandeln die Mennige in Bleisuperoxyd und Chlorblei. Dieselbe Veränderung bewirkt Chlorwasser. Concentrirte Essigsäure löst die Mennige vollständig auf zu Bleiacetat und Bleisuperoxydacetat.

Die Mennige dient als Malerfarbe (Pariser Roth), als Zusatz zu Glasflüssen, Glasuren, Kitten etc.

Prüfung. Die Mennige (5 g) in kleinen Mengen in ein erwärmtes Gemisch aus Salpetersäure und Wasser (je 10 g) zu gleichen Theilen eingetragen, scheide zunächst braunes Bleisuperoxyd ab, welches jedoch auf Zusatz von etwas Oxalsäure oder von etwas Zucker unter Aufbrausen vollständig oder wenigstens nahezu vollständig (bis auf 1 Proc.) gelöst wird. (Für 1 g Minium sind 0,2 bis 0,3 g Oxalsäure oder Zucker genügend.) Ein hierbei verbleibender beträchtlicher Rückstand weist auf die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Sand, Bleisulfat, Eisenoxyd etc. hin. Das durch die Salpetersäure zunächst abgeschiedene Bleisuperoxyd: PbO^2, wirkt oxydirend auf die zugesetzte Oxalsäure, bezüglich den Zucker ein und verwandelt sich in Folge dessen in Bleioxyd: PbO, welches dann von der verdünnten Salpetersäure gelöst wird:

$$PbO^2 + C^2H^2O^4 = PbO + 2CO^2 + H^2O$$

Bleisuperoxyd, Oxalsäure, Bleioxyd, Kohlensäureanhydrid, Wasser

$$PbO + 2HNO^3 = Pb(NO^3)^2 + H^2O$$

Bleioxyd, Salpetersäure, Bleinitrat, Wasser

Die Prüfung der Mennige auf Kupfer, Eisen, Kalk ist mit obiger Lösung, entsprechend der Prüfung des Bleioxyds, auszuführen. An Wasser gebe die Mennige nichts ab.

Verbindungen des Bleies mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Bleisulfat: $PbSO^4$, findet sich in der Natur als Vitriolbleierz in wasserfreien rhombischen Krystallen vom specifischen Gewicht 6,3. Dasselbe ist isomorph mit dem Baryum- und dem Strontiumsulfat. Künstlich wird das

Bleisulfat als ein schwerer, weisser Niederschlag durch Fällung einer Bleisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen schwefelsauren Salze erhalten. In Wasser und in verdünnten Säuren ist das Bleisulfat nur wenig löslich, etwas mehr löst es sich in heisser, concentrirter Schwefelsäure. Leicht löslich ist es dagegen in einem Gemische von Weinsäure und überschüssigem Ammoniak, sowie in Kali- und Natronlauge.

Das in der Färberei und Kattundruckerei etc. als Nebenproduct gewonnene Bleisulfat wird meist wieder auf Blei verarbeitet. Bisweilen dient es als Zusatz zum Bleiweiss, zur Darstellung von Bleiglas und von Bleipräparaten.

Bleinitrat: $Pb(NO^3)^2$.

(In 100 Thln., PbO: 67,32, N^2O^5: 32,68.)

Syn.: *Plumbum nitricum, Plumbum oxydatum nitricum,* salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Blei.

Darstellung. 3 Thle. reiner officineller Salpetersäure werden mit 3 Thln. destillirten Wassers verdünnt, das Gemisch in einem Kolben oder in einer Porcellanschale im Dampfbade erwärmt und in die heisse Flüssigkeit 1,5 Thle. Bleioxyd (*Lithargyrum*) in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung ist alsdann zu filtriren und zur Krystallisation bei Seite zu setzen. Die Krystalle werden gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier getrocknet; die Mutterlauge kann zur weiteren Krystallisation eingedampft werden. An Stelle von 1,5 Thln. Bleioxyd kann man auch 1,7 Thle. Bleiweiss oder 1 Thl. Blei in obiger Salpetersäuremenge auflösen:

$$\underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = \underset{\text{Bleinitrat}}{Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Bleiweiss}}{[2PbCO^3 + Pb(OH)^2]} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO^3} = \underset{\text{Bleinitrat}}{3Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O}$$

Eigenschaften. Das Bleinitrat krystallisirt in grossen, wasserfreien, regulären, meist octaëdrischen Krystallen vom specifischen Gewicht 4,5. Es ist isomorph mit dem Baryum- und Strontiumnitrat. In reinem Wasser löst sich das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in circa 2 Thln., weniger in Salpetersäure enthaltendem Wasser, gar nicht in concentrirter Salpetersäure. Bei Rothgluth schmilzt das Bleinitrat und zerfällt dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff (siehe S. 300). Die wässerige Lösung des Bleinitrats löst beim Kochen mit Bleioxyd von letzterem reichliche Mengen auf, unter Bildung von schwer löslichen basischen Salzen. Beim Kochen von Bleinitratlösung mit fein vertheiltem Blei entstehen Gemenge von Basisch-Bleinitrat und Basisch-Bleinitrit von wechselnder Zusammensetzung.

Prüfung. Das Salz sei vollkommen farblos und in 2 Thln. Wasser vollkommen klar löslich. Diese Lösung werde auf Kupfer und Eisen geprüft, wie es unter Bleioxyd angegeben ist. Die durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite wässerige Lösung hinterlasse beim Eindampfen keinen Rückstand.

Bleiphosphat: $Pb^3(PO^4)^2$, entsteht als weisser Niederschlag beim Vermischen von Bleiacetat mit Natriumphosphatlösung, so dass ersteres im Ueberschuss verbleibt. Die Verbindung $PbHPO^4$ scheidet sich als glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man zu kochender Bleinitratlösung

Phosphorsäure setzt. In Verbindung mit Chlorblei kommt das Bleiphosphat als Grün- oder Braunbleierz oder Pyromorphit: $3 Pb^3(PO^4)^2 + PbCl^2$, in hexagonalen Krystallen in der Natur vor.

Die Arsenate des Bleies gleichen den Phosphaten in der Darstellung und in der Zusammensetzung. Die Verbindung $3 Pb^3(AsO^4)^2 + PbCl^2$ findet sich natürlich als Mimetesit; sie ist isomorph mit Pyromorphit.

Bleiarsenit scheidet sich als weisser Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung aus beim Vermischen von Bleiacetat- und Kaliumarsenitlösung.

Bleiantimoniat: $Pb^3(SbO^4)^2 + 4 H^2O$, kommt als seltenes Mineral von gelber Farbe in Nertschinsk (Sibirien), dieselbe Verbindung mit $10 H^2O$ von weisser Farbe in Cornwall vor. Aus Bleiantimoniat besteht auch das in der Oelmalerei verwendete Neapelgelb. Zu dessen Darstellung erhitzt man ein inniges Gemenge aus 1 Thl. Brechweinstein, 2 Thln. Bleinitrat und 4 Thln. Chlornatrium 2 Stunden lang bei mässiger Wärme in einem hessischen Tiegel, so dass die Masse zuletzt in Fluss geräth. Nach dem Erkalten wird die Masse zerstossen und das Kochsalz ausgelaugt.

Bleiborat entsteht in wechselnder Zusammensetzung beim Vermischen von Bleinitrat- und Boraxlösung.

Bleicarbonat: $PbCO^3$.

Moleculargewicht: 266,5.

(In 100 Thln., PbO: 83,49, CO^2: 16,51.)

Syn.: *Plumbum carbonicum*, *Plumbum oxydatum carbonicum*, *Plumbum carbonicum neutrale*, kohlensaures Bleioxyd, neutrales kohlensaures Bleioxyd, kohlensaures Blei.

Das neutrale Bleicarbonat findet sich in der Natur als Weissbleierz in glänzenden, durchsichtigen, dem Arragonit isomorphen, rhombischen Krystallen vom specifischen Gewichte 6,5 bis 6,6.

Darstellung. Künstlich wird das neutrale Bleicarbonat erhalten durch Eingiessen einer Auflösung von 10 Thln. Bleiacetat in 100 Thln. Wasser unter Umrühren in eine Lösung von 3 Thln. Ammoniumcarbonat in 30 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende weisse Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und zwischen Fliesspapier bei mässiger Wärme getrocknet.

Kalium- und Natriumcarbonat fällen aus Bleisalzlösungen nur basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der Concentration der Lösungen eine verschiedene ist.

Das in obiger Weise bereitete Präparat bildet ein weisses, amorphes Pulver, dessen Reinheit wie die des Bleiweisses zu prüfen ist.

Bleiweiss.

Syn.: *Cerussa*, *Plumbum hydrico carbonicum*, *Plumbum carbonicum basicum*, basisch kohlensaures Blei, basisch kohlensaures Bleioxyd, basisches Bleicarbonat.

(PbO: 86,0 bis 86,5, CO^2: 11,3 bis 11,5, H^2O: 2,2 bis 2,5.)

Geschichtliches. Das Bleiweiss war schon im Alterthume als solches bekannt.

Das unter dem Namen Bleiweiss im ausgedehnten Maasse als Malerfarbe verwendete Präparat ist ein Basisch-Bleicarbonat, dessen Zusammensetzung keine ganz constante ist. In den meisten Fällen entspricht dieselbe der Formel [$2PbCO^3 + Pb(OH)^2$], einer Vereinigung von zwei Molecülen neutralen Bleicarbonats mit einem Molecül Bleihydroxyd.

Darstellung. Die technische Gewinnung des Bleiweisses geschieht nach verschiedenen Methoden, welche jedoch alle darauf basiren, dass man Basisch-Bleiacetat durch Kohlensäure zerlegt.

a) Das älteste, holländische Verfahren besteht darin, dass man spiralig aufgerollte Bleiplatten in glasirte, zum Theil mit Essig angefüllte Töpfe bringt, dieselben mit einer Bleiplatte lose verschliesst und sie reihenweise längere Zeit in sich zersetzende Lohe oder auch in Pferdemist einbettet. Das Blei wird hierbei unter dem gleichzeitigen Einflusse von Luft und Essigsäure zunächst in Basisch-Bleiacetat verwandelt, welches alsdann durch das Kohlensäureanhydrid, das sich aus der Lohe oder dem Pferdemiste — in letzterem Falle neben Ammoniumcarbonat — entwickelt, in Basisch-Bleicarbonat verwandelt wird. Letzteres bleibt an der Oberfläche der Bleiplatten haften und wird durch Abklopfen davon getrennt.

b) Nach dem englischen Verfahren mischt man 100 Thle. Bleiglätte mit 1 Thl. Bleiacetat und wenig Wasser, und leitet durch das feuchte Gemisch, welches durch eine Rührvorrichtung in Tonnen oder Trögen umgerührt wird, Kohlensäureanhydrid. Durch Wechselwirkung von Bleioxyd, Bleiacetat und Wasser wird auch hier zunächst Basisch-Bleiacetat gebildet, welches durch das einströmende Kohlensäureanhydrid in Basisch-Bleicarbonat und freie Essigsäure verwandelt wird, die ihrerseits mit einer neuen Menge von Bleioxyd wieder Basisch-Bleiacetat bildet.

c) Nach der französischen Methode löst man so viel als möglich Bleiglätte in Essig auf und zerlegt das so gebildete Basisch-Bleiacetat durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, welches durch Verbrennen von Coke gewonnen wird.

d) Das deutsche oder österreichische, besonders in Klagenfurt gebräuchliche Verfahren besteht darin, dass man gleichzeitig Kohlensäureanhydrid und Essigdämpfe in Kammern einleitet, in denen umgebogene Bleiplatten aufgehängt sind.

Eigenschaften. Das Bleiweiss bildet ein blendend weisses, schweres, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver, welches wegen seiner Farbe und seiner deckenden Eigenschaften als Malerfarbe ausgedehnte Verwendung findet. Das neutrale Bleicarbonat deckt ungleich weniger als das basische Salz, welches von allen weissen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt. Bei 100° verliert das zuvor über Schwefelsäure getrocknete Bleiweiss nicht an Gewicht; bei 155° giebt es den Gehalt an Wasser ab und gegen 200° auch den Gehalt an Kohlensäureanhydrid. Als Rückstand verbleibt schliesslich Bleioxyd.

Prüfung. Beim Eintragen des Bleiweisses in kleinen Portionen in Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und zuvor erwärmt worden ist, oder beim Eintragen in verdünnte, erwärmte Essigsäure löse sich dasselbe unter Aufbrausen vollständig auf. Beimengungen von Baryum-, Calcium-, Bleisulfat bleiben hierbei ungelöst zurück. Die so erzielte Lösung werde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff voll-

ständig von Blei befreit und das Filtrat mit Natriumcarbonatlösung übersättigt. Es entstehe kein von Zink-, Calcium-, Baryum- oder Eisenverbindungen herrührender Niederschlag.

Beim Glühen hinterlasse das Bleiweiss mindestens 85 Proc. Rückstand: Bleioxyd.

Das sogenannte Kremserweiss oder Kremnitzer Weiss ist ein sehr feines Bleiweiss, welches mit Gummiwasser angerührt und zu tafelförmigen Stücken gepresst ist.

Schwefelblei: PbS, kommt sehr verbreitet in der Natur als Bleiglanz vor, und zwar entweder in stark glänzenden, bleigrauen Krystallen (Würfel mit Octaëderflächen), oder in derben Massen. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel oder durch Fällung von Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Salzsäure greift das Schwefelblei wenig an, verdünnte Salpetersäure löst es als Bleinitrat, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Bleisulfat.

Fein gemahlener Bleiglanz ist als Glasurerz oder Alquifoux im Gebrauche.

Thallium, Tl.

Atomgewicht 203,7, ein- und dreiwerthig.

Das Thallium ist im Jahre 1861 von Crookes in dem Flugstaube, welcher sich bei dem Rösten der Schwefelkiese absetzt, mit Hülfe der Spectralanalyse aufgefunden worden.

Das Thallium findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung, jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor. Am reichsten daran ist der Crookesit, ein seltenes, aus Thallium (16 bis 18 Proc.), Kupfer, Silber und Selen bestehendes Mineral. In kleinen Mengen findet sich das Thallium in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen und Zinkblenden vor, aus denen es beim Rösten in den Flugstaub und auch in den Schlamm, welcher sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken absetzt, gelangt. Auch in einzelnen Mineralwässern, wie z. B. in dem Wasser der Nauheimer und Dürrenberger Saline, im Sylvin und Carnallit von Kalusz in Galizien, ist Thallium gefunden worden.

Behufs Darstellung des Thalliums wird der thalliumhaltige Flugstaub oder Schlamm mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und aus der geklärten und eingedampften Lösung das Thallium dann zunächst durch Salzsäure als Thalliumchlorür: TlCl, ausgefällt. Letztere Verbindung wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Eintragen in Natriumsulfatlösung wieder in schwefelsaures Thallium: Tl^2SO^4, übergeführt, um aus der Lösung dieses, durch Umkrystallisation leicht zu reinigenden Salzes schliesslich das metallische Thallium durch Zink oder durch einen schwachen galvanischen Strom abzuscheiden.

Das Thallium bildet ein zinnweisses, sehr weiches, auf Papier beim Reiben abfärbendes Metall vom specifischen Gewichte 11,8 bis 11,9. Das Metall schmilzt bei 290° und lässt sich im Wasserstoffstrome bei Weissgluth destilliren. Vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt das Metall und oxydirt sich leicht unter Entwickelung eines eigenthümlich riechenden, weisslichen oder röthlich-violetten Dampfes. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Thallium beim Liegen an der Luft und überzieht sich in Folge dessen mit einer Oxydschicht. Bei starkem Erhitzen verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spectrum aus einer glänzend grünen Linie besteht (siehe Spectraltafel). Die Thalliumsalze zeigen in der nicht leuchtenden Flamme und im Spectrum ein gleiches Verhalten.

Da das Thallium luftfreies Wasser nicht zersetzt, so wird es am besten in verschlossenen Gefässen unter Wasser aufbewahrt. Bei Luftzutritt erleidet das Metall durch Wasser eine Veränderung, indem Thalliumhydroxydul: $TlOH$, und Thalliumcarbonat: Tl^2CO^3, welche beide in Lösung gehen, gebildet werden.

Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Thallium leicht auf, wogegen Salzsäure das Metall nur langsam angreift.

In seinem chemischen und physikalischen Verhalten zeigt das Thallium auf der einen Seite viel Aehnlichkeit mit dem Blei, auf der anderen Seite aber auch viel Uebereinstimmung mit dem Kalium. In den meisten Verbindungen des Thalliums kommt von den drei Valenzen des letzteren nur eine zur Geltung, so dass es als ein einwerthiges Element auftritt (Oxydulsalze, z. B. Thalliumoxydul: Tl^2O, Thalliumhydroxydul: $TlOH$, Thalliumchlorür: $TlCl$, Thalliumjodür: TlJ, Thalliumcarbonat: Tl^2CO^3, Thalliumsulfat: Tl^2SO^4, Thalliumsulfür: Tl^2S etc.). Diese Verbindungen zeichnen sich im Vergleiche mit denen, in welchen das Thallium dreiwerthig auftritt (Oxydsalze, z. B. Thalliumoxyd: Tl^2O^3, Thalliumhydroxyd: $TlO.OH$, Thalliumchlorid: $TlCl^3$, schwefelsaures Thalliumoxyd: $Tl^2(SO^4)^3 + 7H^2O$, Thalliumsulfid: Tl^2S^3 etc.), durch eine grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

Mit dem Kalium zeigt das Thallium Uebereinstimmung durch den Isomorphismus der beiderseitigen Verbindungen, durch die Löslichkeit des Hydroxyduls und kohlensauren Salzes in Wasser mit stark alkalischer Reaction, durch sein unlösliches Platindoppelsalz, sowie durch die Fähigkeit seines Sulfats, in den Alaunen das Alkalisulfat zu ersetzen.

Mit dem Blei theilt das Thallium fast das gleiche Atomgewicht und specifische Gewicht, ferner die Eigenschaft, durch Zink aus seinen Salzlösungen metallisch abgeschieden, durch Schwefelwasserstoff in neutraler und in essigsaurer Lösung als Schwefelmetall gefällt zu werden. Auch die Schwerlöslichkeit seines Chlorürs und Bromürs, sowie die Unlöslichkeit seines Jodürs stellen das Thallium dem Blei zur Seite. Die Salze des Thalliums sind meist ungefärbt. Dieselben wirken als heftige Gifte. Aus den Lösungen der Thalliumsalze bewirkt Schwefelammonium eine schwarze Fällung von Thalliumsulfür: Tl^2S; durch Schwefelwasserstoff werden die neutralen Salze starker Säuren nur theilweise, bei Anwesenheit von freier Säure dagegen gar nicht gefällt. Thalliumacetat wird jedoch, selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure, vollständig durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Metallisches Zink fällt aus den Lösungen der Thalliumsalze das Metall als krystallinisches Pulver. Durch Ammoniak, Kalium-, Natriumhydroxyd, Kalium- und Natriumcarbonat werden die Oxydulsalze des Thalliums nicht gefällt, wogegen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, lösliche Chlor-, Brom- und Jodmetalle, sowie Platinchlorid selbst in verdünnten Lösungen Niederschläge hervorrufen.

Thalliumoxydul: Tl^2O. Schwarzes, bei 300° schmelzendes Pulver, welches an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dadurch in lösliches Hydroxydul: $TlOH$, verwandelt. Letzteres bildet farblose oder schwach gelbliche, in Wasser und in Alkohol mit stark alkalischer Reaction lösliche rhombische Prismen von der Formel: $TlOH + H^2O$.

Thalliumoxyd: Tl^2O^3. Schwarzes, in Wasser unlösliches, bei Rothglühhitze in Sauerstoff und Thalliumoxydul zerfallendes Pulver. Thalliumhydroxyd: $TlO.OH$. Braunes, in Wasser unlösliches Pulver.

Thalliumsulfat: Tl^2SO^4, bildet rhombische, mit dem Kaliumsulfat isomorphe Krystalle.

Gruppe des Magnesiums.

Diese Gruppe umfasst vier zweiwerthige Elemente, das Magnesium: Mg, das Beryllium: Be, das Zink: Zn und das Cadmium: Cd. Von diesen vier Elementen schliessen sich das Magnesium und das Beryllium durch ihr niedriges Atom- und specifisches Gewicht, sowie die Eigenschaften ihrer Verbindungen der Gruppe der alkalischen Erdmetalle an, wogegen das Zink und das Cadmium durch ihr höheres Atom- und specifisches Gewicht mehr Aehnlichkeit mit den Schwermetallen haben. Die Oxyde, Hydroxyde und kohlensauren Salze dieser vier Elemente sind in Wasser unlöslich, die schwefelsauren Salze dagegen zum Unterschiede von den Sulfaten der alkalischen Erdmetalle in Wasser leicht löslich. Durch Schwefelwasserstoff wird in saurer Lösung nur das Cadmium, in neutraler oder alkalischer Lösung Cadmium und Zink, nicht dagegen Magnesium und Beryllium in Form von Sulfid gefällt.

Magnesium, Mg.

Atomgewicht 24, zweiwerthig.

Geschichtliches. Schon Davy versuchte 1808 das Magnesium aus dem Magnesiumoxyde abzuscheiden, was jedoch erst Bussy gelang. Im Jahre 1852 wurde es von Bunsen aus dem Chlormagnesium auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Die Methode der ersten fabrikmässigen Darstellung ist das Verdienst von Sainte-Claire-Deville und Caron (1857).

Vorkommen. Das Magnesium findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, dagegen sind seine Verbindungen fast ebenso verbreitet als die des Calciums, wenn auch nicht in so grossen Massen wie diese. Im Mineralreiche findet sich das Magnesium hauptsächlich als Carbonat im Magnesit: $MgCO^3$; als Magnesiumcalciumcarbonat im Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$; als Magnesiumsilicat im Olivin, Talkstein, Speckstein, Meerschaum, Asbest, sowie in verschiedenen anderen Silicaten. Die Chlorverbindung des Magnesiums: $MgCl^2$, kommt im Meerwasser, in vielen Mineralwässern, sowie im Carnallit: $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$, und im Tachhydrit: $2MgCl^2 + CaCl^2 + 12H^2O$, vor. Das Magnesiumsulfat findet sich ebenfalls gelöst im Meer- und

Mineralwasser vor, ferner in fester Gestalt im **Kieserit**: $MgSO^4 + H^2O$, im **Kainit**: $MgSO^4 + K^2SO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, im **Polyhalit**: $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$ etc. Als Hydroxyd führt das Magnesium den Namen **Brucit**: $Mg(OH)^2$. In Verbindung mit Bor findet sich das Magnesium im Boracit: $Mg^7B^{16}O^{30}Cl^2$, und im Stassfurtit: $Mg^7B^{16}O^{30}Cl^2 + H^2O$. Im Pflanzenreiche und im Thierreiche kommt das Magnesium als kohlensaures und als phosphorsaures Salz in den Samen und in den Knochen vor.

Darstellung. Das Magnesium wird entweder durch Zersetzung von geschmolzenem Chlormagnesium mittelst des elektrischen Stromes oder mittelst Natriums bereitet. In ersterem Falle lässt man auf geschmolzenes Chlormagnesium-Chlorkalium einen starken elektrischen, durch dynamo-elektrische Maschinen erzeugten Strom einwirken. Das Magnesium scheidet sich hierbei am negativen Pole ab. In letzterem Falle trägt man in einen rothglühenden Tiegel ein Gemenge aus 6 Thln. wasserfreien Chlormagnesiums, 1 Thl. Flussspath, 1 Thl. Chlornatriumkalium (durch Zusammenschmelzen von 7 Thln. Kochsalz und 9 Thln. Chlorkalium bereitet) und 1 Thl. fein zerschnittenen Natriums ein, nimmt den bedeckten Tiegel nach beendeter Reaction aus dem Ofen heraus, lässt erkalten und trennt das möglichst — durch Rühren der geschmolzenen Masse — zu grösseren Kugeln vereinigte Magnesium theils mechanisch, theils durch Waschen mit Wasser von der Schlacke.

Eigenschaften. Das Magnesium ist ein silberweisses, stark glänzendes, bei Rothgluth schmelzbares und bei noch höherer Temperatur destillirbares Metall. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,75. In trockener Luft ist das Magnesium beständig, an feuchter überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von Magnesiumhydroxyd oder von Basisch-Magnesiumcarbonat. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit intensiv weissem, an chemisch wirksamen Strahlen reichem Lichte zu Magnesiumoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Magnesium das Wasser nicht, wohl aber wenn letzteres erhitzt wird. Verdünnte Säuren, auch Chlorammoniumlösung, lösen das Metall leicht auf. Die Magnesiumsalze sind farblos oder weiss gefärbt, wenn die betreffende Säure farblos ist. Die in Wasser löslichen Salze besitzen einen salzigbitteren Geschmack (Bittersalze oder Bittererdesalze). Die in Wasser unlöslichen Magnesiumverbindungen lösen sich mit Ausnahme weniger kieselsaurer Salze leicht in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure.

Anwendung. Das Magnesiummetall findet zur Erzielung intensiver Lichteffecte, sowie als Zusatz (in Pulverform) zu bengalischen Flammen Verwendung.

Erkennung. Die Lösungen der Magnesiumsalze werden nicht durch **Schwefelwasserstoff**, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen auch nicht von **Schwefelammonium** und von **Ammoniumcarbonat** gefällt. Nur concentrirte Lösungen von **neutralem** Ammoniumcarbonat erzeugen in concentrirten, von Ammoniumsalzen freien Magnesiumsalzlösungen allmälig einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-

carbonat: $MgCO^3 + (NH^4)^2CO^3 + 4H^2O$. Kalium- oder Natriumcarbonatlösung fällt weisses Basisch-Magnesiumcarbonat, welches auf Zusatz von Salmiaklösung sich wieder auflöst. Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung der Magnesiumverbindungen durch obige Reagentien. Ammoniakflüssigkeit scheidet aus neutralen Magnesiumsalzen nur einen Theil des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd ab, während ein anderer Theil desselben mit dem gebildeten Ammoniumsalze als Doppelsalz in Lösung bleibt. Z. B.:

$2MgSO^4$	$+ 2NH^4.OH$	$= Mg(OH)^2$	$+ [MgSO^4 + (NH^4)^2SO^4]$
Magnesium-sulfat	Ammonium-hydroxyd	Magnesium-hydroxyd	Ammonium-Magnesium-sulfat

Diese Magnesium-Ammoniumdoppelsalze werden durch Ammoniak nicht zerlegt. Auf ihrer Bildung beruht auch die Eigenschaft der Magnesiumsalze, bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium durch Ammoniak nicht gefällt zu werden, ebenso die Löslichkeit von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd in Chlorammonium.

Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd fällen weisses Magnesiumhydroxyd. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert die Fällung.

Natriumphosphatlösung erzeugt ohne Ammoniakzusatz nur in concentrirten Magnesiumsalzlösungen einen Niederschlag von Magnesiumphosphat: $MgHPO^4 + 7H^2O$. Setzt man der Magnesiumsalzlösung jedoch erst Salmiak- und Ammoniaklösung zu, so bewirkt Natriumphosphat auch in sehr verdünnten Lösungen (bisweilen erst nach einiger Zeit[1]) einen körnig-krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$. Letztere Verbindung ist in reinem Wasser nur sehr wenig löslich, fast unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. In verdünnten Säuren, sogar in Essigsäure, löst sie sich leicht auf.

Ammoniumoxalat erzeugt nur in concentrirten Lösungen der Magnesiumsalze einen Niederschlag von Magnesiumoxalat: $MgC^2O^4 + 2H^2O$. Meist tritt diese Fällung erst nach längerem Stehen ein; Ammoniaksalze verzögern dieselbe oder verhindern sie unter Umständen ganz.

Quantitative Bestimmung. Die gebräuchlichste Methode der quantitativen Bestimmung des Magnesiums ist die der Abscheidung desselben als Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$, und der Ueberführung letzterer Verbindung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$. Zu diesem Behufe füge man zu der Lösung des zu bestimmenden Magnesiumsalzes zunächst Salmiaklösung und dann Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction, hierauf versetze man die Mischung mit einer zur vollständigen Fällung genügenden Menge von Natriumphosphatlösung, und schliesslich noch mit der Hälfte des Volums der Gesammtflüssigkeit an 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit. Nach sechsstündigem Stehen in der Kälte werde der aus Ammonium-Magnesiumphosphat bestehende Niederschlag abfiltrirt, sodann mit einem

[1]) Reiben der Gefässwände mit einem scharfkantigen Glasstabe befördert die Abscheidung.

Gemische aus 1 Thl. 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit und 3 Thln. Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und schliesslich getrocknet. Nach dem Trocknen schütte man den Niederschlag in einen gewogenen Tiegel, verbrenne das Filter in der Platinspirale, erhitze den Tiegelinhalt anfänglich gelinde, allmälig aber zum starken Glühen und wäge den aus Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$, bestehenden Rückstand nach dem Erkalten im Exsiccator.

Die Umrechnung des auf diese Weise dem Gewichte nach ermittelten Magnesiumpyrophosphats auf Magnesium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(48)}{2\,Mg} = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x.$$

Halogenverbindungen des Magnesiums.

Chlormagnesium: $MgCl^2 + 6\,H^2O$.

Das Chlormagnesium findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung fertig gebildet vor, so z. B. gelöst im Meerwasser, in den Salzsoolen und in den meisten natürlichen Wässern. In fester Gestalt kommt das Chlormagnesium als Bischoffit: $MgCl^2 + 6\,H^2O$, sowie in mehreren Doppelverbindungen vor (s. S. 657).

Darstellung. Das Chlormagnesium wird in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit, wobei es in den Mutterlaugen bleibt, gewonnen (s. S. 469). Auch durch Auflösen von Magnesiummetall, Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat in Salzsäure wird dasselbe erhalten. Das etwa vorhandene Eisen ist nach der Oxydation desselben durch Digestion mit etwas Chlorwasser, durch Zusatz von etwas überschüssigem Magnesiumoxyd, zuvor abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Chlormagnesium krystallisirt bei dem Verdunsten seiner Lösungen in farblosen, zerfliesslichen, monoklinen Krystallen, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten: $MgCl^2 + 6\,H^2O$. Das krystallisirte Chlormagnesium kann durch Erhitzen nicht entwässert werden, indem sich dabei Magnesiumoxyd und Salzsäure, bezüglich Magnesiumoxychlorid bildet. Die Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium gelingt jedoch leicht durch Erhitzen von Chlormagnesium-Chlorammonium: $MgCl^2 + NH^4Cl + 6\,H^2O$. Aehnlich wie mit dem Chlorammonium verbindet sich das Chlormagnesium auch mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen, z. B. Carnallit, Tachhydrit (s. S. 657). Mit Magnesiumoxyd vereinigt sich das Chlormagnesium zu basischen Salzen, Oxychloriden. Rührt man z. B. frisch gebrannte Magnesia mit 30 procentiger Chlormagnesiumlösung zu einem Brei an, so erstarrt derselbe allmälig zu einer harten Masse.

Das Chlormagnesium findet Anwendung in der analytischen Chemie, zur Darstellung von Magnesiummetall, zur Appretur von Baumwollenzeug, zur Herstellung von Desinfectionsmasse etc.

Brommagnesium: $MgBr^2 + 6\,H^2O$, und Jodmagnesium: MgJ^2, kommen in kleiner Menge im Meerwasser vor. Künstlich werden sie durch Neutralisation von Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure dargestellt. Zerfliessliche Salze.

Fluormagnesium: MgF^2, ist in Wasser unlöslich. Es findet sich in der Natur als Sellait.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Magnesiums.

Das Magnesium liefert mit dem Sauerstoff nur eine Verbindung, das Magnesiumoxyd: MgO, dem das Magnesiumhydroxyd: $Mg(OH)^2$, entspricht.

Magnesiumoxyd: MgO.

Moleculargewicht: 40.

(In 100 Thln., Mg: 60,0, O: 40,0.)

Syn.: *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Magnesia, Talkerde, Bittererde.

Geschichtliches. Die gebrannte Magnesia wurde zuerst von Black 1755 bereitet, ihre Eigenthümlichkeit, sowie ihre Verschiedenheit von der Kalkerde von Marggraf 1759 bestätigt.

Vorkommen. In eisenhaltigem Zustande findet sich das Magnesiumoxyd im Mineralreiche als Periklas.

Darstellung. Das Magnesiumoxyd wird durch Glühen von mehr oder minder zerkleinertem Basisch-Magnesiumcarbonat (*Magnesia alba*) in einem hessischen Tiegel oder in einem irdenen Topfe bereitet. Zu diesem Behufe stelle man das mit einem Deckel versehene, nahezu gefüllte Gefäss in einen Windofen auf ein Stück Ziegelstein, erhitze dasselbe allmälig durch herumgelegte Kohlen zum schwachen Rothglühen, und erhalte es so lange darin, bis eine Probe, welche man mit einem eisernen Löffelchen aus der Mitte des Gefässes entnimmt, nach dem Erkalten, beim Eintragen in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure kein Aufbrausen mehr wahrnehmen lässt. Hierauf lasse man das gebildete Magnesiumoxyd in dem zur Darstellung verwendeten Gefässe erkalten, reibe dasselbe durch ein Sieb, und bringe es in gut verschliessbare Flaschen.

Das Basisch-Magnesiumcarbonat verliert beim schwachen Glühen vollständig seinen Gehalt an Kohlensäure und Wasser, und liefert in Folge dessen eine Ausbeute von circa 40 bis 42 Proc. Magnesiumoxyd.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Magnesiumoxyd bildet reguläre Octaëder, das künstliche ein weisses, geruch- und geschmackloses, lockeres, nicht schmelzbares Pulver. Bei sehr starkem Glühen wird auch das künstliche Magnesiumoxyd krystallinisch. In Wasser ist das Magnesiumoxyd nur sehr wenig (1 : 55368) zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Die Gegenwart verschiedener Salze, besonders die der Ammoniumsalze, erhöht die Löslichkeit in beträchtlicher Weise. Leicht löslich ist das Magnesiumoxyd in verdünnten Säuren. An feuchter Luft aufbewahrt nimmt dasselbe Wasser und Kohlensäureanhydrid auf, unter Bildung von Basisch-Magnesiumcarbonat.

Bereitet man das Magnesiumoxyd durch Glühen von Chlormagnesium oder von Magnesiumnitrat, so erhält man ein Präparat, welches die Fähigkeit besitzt, allmälig zu erhärten, wenn es mit wenig Wasser angerührt wird. Die Festigkeit der erhärteten Masse wird eine besonders grosse, wenn dieselbe unter Wasser aufbewahrt wird — Hydraulische Magnesia. In weniger voluminösem Zustande erhält man das Magnesiumoxyd durch Glühen des neutralen Magnesiumcarbonats: $MgCO^3 + 3 H^2O$, sowie durch anhaltendes starkes Glühen von Basisch-Magnesiumcarbonat, welches mit Wasser durchfeuchtet, fest in einen Tiegel eingestampft ist: *Magnesia usta ponderosa s. anglica s. Magnesia usta* von Henry. Das specifische Gewicht der lockeren *Magnesia usta* beträgt 2,74, das der aus *Magnesia carbonica ponderosa* bereiteten 3,06, das der aus neutralem Magnesiumcarbonat gewonnenen 3,69.

Anwendung. Das reine Magnesiumoxyd dient zu arzneilichen Zwecken, das rohe Magnesiumoxyd, durch Glühen von Magnesit oder von Chlormagnesium, sowie durch Erhitzen von Chlormagnesium mit gespannten Wasserdämpfen dargestellt, findet zur Reinigung von Wasser, als Cement, zum Ausfüttern der Converter (Bessemerstahlfabrikation) etc. Verwendung.

Prüfung. Die gebrannte Magnesia bilde ein lockeres, weisses Pulver, welches beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) oder in verdünnte Salzsäure (1 : 1) sich vollständig löse, ohne dabei ein Aufbrausen zu zeigen. Zu diesem Behufe schüttele man einen Theelöffel voll der zu prüfenden Magnesia mit etwa 5 g Wasser an, erwärme das Gemisch bis annähernd zum Kochen, um die Luft auszutreiben, und giesse schliesslich die Mischung nach dem Erkalten in 5 g verdünnte Schwefel- oder Salzsäure. Ist die gebrannte Magnesia frei von Kohlensäure, so wird sie sich ohne jedwede Gasentwickelung auflösen, anderenfalls wird eine solche in stärkerem oder schwächerem Maasse stattfinden. Die weitere Prüfung der gebrannten Magnesia werde entsprechend dem Basisch-Magnesiumcarbonat ausgeführt.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumoxydhydrat, Magnesiahydrat: $Mg(OH)^2$, findet sich sehr selten in der Natur als Brucit in blätterigen Massen. Künstlich wird es erhalten durch Anrühren von nicht zu stark geglühtem Magnesiumoxyd mit Wasser oder durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Es ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches, in Ammoniaksalzen lösliches Pulver, welches bei 100° sich noch nicht zersetzt, beim Glühen aber in Magnesiumoxyd übergeht. Durch Einleiten von Chlor in kalte Magnesiamilch wird ein Gemisch von Chlormagnesium: $MgCl^2$, Magnesiumhypochlorit: $Mg(ClO)^2$, und Magnesiumchlorat: $Mg(ClO^3)^2$, gebildet.

Verbindungen des Magnesiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Magnesiumsulfit: $MgSO^3 + 6 H^2O$, *Magnesium sulfurosum*, schwefligsaures Magnesium, wird erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in ein gleichmässiges Gemisch von 1 Thl. Basisch-Magnesiumcarbonat

und 6 Thln. Wasser, bis die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid aufhört und die Mischung nach Schwefelsäureanhydrid riecht. Hierauf lasse man absetzen, sammele die weisse krystallinische Masse, wasche sie mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, presse sie aus und trockne sie bei 25 bis 30° C. Durch Eindampfen des Filtrats bei mässiger Wärme resultirt eine weitere Menge des Magnesiumsulfits in kleinen, glänzenden Krystallen. Das Magnesiumsulfit löst sich in etwa 20 Thln. Wasser. An der Luft verwandelt es sich allmälig in Magnesiumsulfat. Das Magnesiumsulfit findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Magnesiumsulfat: $MgSO^4 + 7H^2O$.

Moleculargewicht: 246.

(In 100 Thln., Mg: 9,75, S: 13,01, O: 26,02, H^2O: 51,22 oder MgO: 16,26, SO^3: 32,52, H^2O: 51,22.)

Syn.: *Magnesia sulfurica, Sal amarum s. anglicum*, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, englisches Salz.

Geschichtliches. Das Bittersalz ist gegen Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt geworden (*Sal anglicum*), wo es zuerst 1694 durch N. Grew aus der Epsomer Mineralquelle dargestellt wurde.

Vorkommen. Das Magnesiumsulfat findet sich in fester Gestalt in den Abraumsalzen des Stassfurter Steinsalzlagers, und führt in Verbindung mit 1 Mol. Wasser: $MgSO^4 + H^2O$, den Namen Kieserit, mit 7 Mol. Wasser: $MgSO^4 + 7H^2O$, den Namen Reichardtit. Im gelösten Zustande findet sich das Magnesiumsulfat in dem Meerwasser, sowie in manchen Mineralwässern, namentlich den sogenannten Bitterwässern. So findet sich z. B. Magnesiumsulfat in beträchtlicherer Menge in dem Bitterwasser von Saidschütz, von Sedlitz, von Püllna in Böhmen, von Epsom in England, von Friedrichshall, von Hunyadi János in Ungarn etc.

In den Abraumsalzen der Stassfurter Bergwerke findet sich ferner das Magnesiumsulfat in Verbindung mit verschiedenen anderen Salzen, so z. B. als Kainit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, als Polyhalit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$, als Schönit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$, als Astrakanit: $MgSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$.

Gewinnung. Die Darstellung des Magnesiumsulfats geschah früher durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der natürlichen Bitterwässer. Jetzt wird das Bittersalz in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Mineralwasserfabrikation gewonnen, indem man das hierzu erforderliche Kohlensäureanhydrid durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Magnesiumcarbonat (Magnesit) erzeugt:

$$\underset{\text{Magnesium-carbonat}}{MgCO^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Magnesium-sulfat}}{MgSO^4} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Diese Rückstände werden behufs weiterer Verarbeitung auf Magnesiumsulfat in heissem Wasser gelöst, sodann die Lösung mit Magnesit neutralisirt, dieselbe hierauf durch Zusatz von etwas Schwefelbaryum von Eisen befreit, und schliesslich nach dem Filtriren zur Krystallisation eingedampft.

Noch weit grössere Mengen, als aus den Rückständen der Mineralwasserfabrikation, werden von krystallisirtem Magnesiumsulfat aus dem Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, gewonnen. Beim längeren Liegen an feuchter Luft oder bei längerer Berührung mit Wasser, oder noch schneller beim Kochen mit Wasser, namentlich wenn das rohe Mineral zuvor durch schwaches Glühen aufgelockert ist, nimmt der in Wasser schwer lösliche Kieserit noch 6 Mol. Wasser auf, und verwandelt sich hierdurch in leicht lösliches Bittersalz, dessen geklärte Lösung, nach genügender Concentration, in hölzernen Bottichen zur Krystallisation gelangt.

Eigenschaften. Das Magnesiumsulfat krystallisirt aus Wasser mit 7 Mol. Krystallwasser in farblosen, rhombischen Säulen oder in dünnen rhombischen Prismen vom specifischen Gewicht 1,61 bis 1,71. In letzterer Form scheidet sich das Salz aus concentrirter Lösung aus. Das Magnesiumsulfat besitzt einen unangenehmen, bitteren, salzigen Geschmack. Dasselbe wirkt abführend. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Thl. des krystallisirten Salzes in etwas weniger als 2 Thln. Wasser auf. An kochendem Wasser ist hierzu etwas weniger als 1 Thl. erforderlich. (100 Thle. Wasser von 15° lösen 70 Thle.; 100 Thle. Wasser von 100° 150 Thle. $MgSO^4 + 7H^2O$.) In Alkohol ist das Salz fast unlöslich. An trockener Luft verwittert das Magnesiumsulfat, indem es sich allmälig in die Verbindung $MgSO^4 + 6H^2O$ verwandelt. Letzteres Salz entsteht sogleich als ein weisses, krystallinisches Pulver, wenn das gewöhnliche Bittersalz ($MgSO^4 + 7H^2O$) auf eine Temperatur von 52° erwärmt wird.

Erhitzt, schmilzt das Magnesiumsulfat zunächst in seinem Krystallwasser, um dann bei 120° 6 Mol. Wasser zu verlieren und sich in ein Salz von der Zusammensetzung $MgSO^4 + H^2O$ zu verwandeln. Das siebente Molecül Krystallwasser entweicht erst, wenn die Temperatur über 200° steigt. Aus einer 70° warmen Lösung krystallisirt das Magnesiumsulfat mit 6 Mol. Krystallwasser: $MgSO^4 + 6H^2O$; bei 0° scheidet es sich mit 12 Mol. Wasser ab: $MgSO^4 + 12H^2O$.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle verbindet sich das Magnesiumsulfat zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, z. B.: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$, $MgSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$.

Das Magnesiumsulfat findet ausser als Arzneimittel noch ausgedehnte Verwendung zur Appretur und als Beschwerungsmittel dünner Zeuge, namentlich von Leinen-, Seiden- und Shirtingstoffen, als Düngesalz, sowie zur Herstellung von Glaubersalz (s. dort).

Prüfung. Das Bittersalz bestehe aus vollkommen farblosen, trockenen, feinen, prismatischen Krystallen, welche sich in 2 Thln. kalten Wassers zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit klar auflösen.

Die wässerige Lösung (1 : 10) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch nach vorherigem Zusatz von Salmiak, durch Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig erleide die wässerige Auflösung (1 : 10) durch Zusatz von Silbernitratlösung eine Trübung: Chlorverbindungen; wie durch gelbe Blutlaugensalzlösung eine Blaufärbung: Eisensalze.

Alkalisulfate (nach E. Biltz). 2 g Bittersalz werden mit 2 g gebrannten Marmors, den man mit wenig Wasser hat zerfallen lassen, fein zerrieben, und

das Pulver in ein Gemisch von 10 g Alkohol (90 Proc.) und 10 g Wasser gebracht; man lasse unter öfterem Umschütteln $1^1/_2$ bis 2 Stunden stehen, füge alsdann noch 40 g absoluten Alkohol zu, und filtrire nach einiger Zeit. Zu dem klaren Filtrate setze man 4 g Curcumatinctur (aus 1 Thl. Wurzel und 10 Thln. Alkohol bereitet). Bei reinem Bittersalz erhält hierdurch die Lösung eine rein citronengelbe Farbe, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von Alkali eine röthliche bis tiefrothe ist. Bei einem Gehalt von $^1/_4$ Proc. K^2SO^4 schwach orangeroth, $^1/_2$ Proc. schön roth, 1 Proc. tief blutroth. Aetzkalk und Magnesiumsulfat setzen sich zu Calciumsulfat und Magnesiumhydroxyd um — beide sind in Alkohol unlöslich —, wogegen etwa vorhandenes Natrium- oder Kaliumsulfat hierdurch alkohollösliches Natron- oder Kalihydrat liefert. Die *Pharm. germ. Ed. II.* verlangt nur, dass das Magnesiumsulfat (am Platindrahte) die Flamme nicht andauernd gelb färbe.

Kalksalze. Die aus 0,5 g im Verhältnisse von 1 : 500 bis 600 bereitete wässerige Bittersalzlösung werde zunächst mit so viel Chlorammonium versetzt, dass Ammoniak im geringen Ueberschusse keine Fällung veranlasst, dann so viel Ammoniumoxalat zugefügt, dass auch das angewendete Magnesiumsulfat in oxalsaures Salz verwandelt wird (die zweifache Menge von dem zur Prüfung verwendeten Bittersalze) und schliesslich das Gemisch einige Zeit stehen gelassen. Eine weisse Trübung zeigt den Gehalt an Kalk an (nicht unter $^1/_2$ Proc.).

Specifisches Gewicht wässeriger Magnesiumsulfatlösungen bei 15° C., nach Gerlach.

Proc. $MgSO^4$	Proc. $MgSO^4 + 7H^2O$	Specifisches Gewicht	Proc. $MgSO^4$	Proc. $MgSO^4 + 7H^2O$	Specifisches Gewicht	Proc. $MgSO_4$	Proc. $MgSO^4 + 7H^2O$	Specifisches Gewicht
1	2,05	1,01031	10	20,50	1,10529	18	36,90	1,19816
2	4,10	1,02062	11	22,55	1,11668	19	38,95	1,21014
3	6,15	1,03092	12	24,60	1,12806	20	41,0	1,22212
4	8,20	1,04123	13	26,65	1,13945	21	43,05	1,23465
5	10,25	1,05154	14	28,70	1,15083	22	45,10	1,24718
6	12,30	1,06229	15	30,75	1,16222	23	47,15	1,25972
7	14,35	1,07304	16	32,80	1,17420	24	49,20	1,27225
8	16,40	1,08379	17	34,85	1,18618	25	51,25	1,28478
9	18,45	1,09454						

Magnesium sulfuricum siccum.

Syn.: *Magnesia sulfurica sicca*, entwässertes Bittersalz.

Als entwässertes Bittersalz lässt die Pharm. germ. ein Präparat anwenden, welches von dem grösseren Theile seines Krystallwassers befreit worden ist.

Darstellung. Um derartig entwässertes Bittersalz zu bereiten, erhitze man das krystallisirte Magnesiumsulfat in einer tarirten Porcellanschale so lange im Wasserbade, bis je 100 Thle. 35 bis 37 Thle. an Gewicht verloren haben.

Das Präparat bilde ein feines, weisses Pulver, welches in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Magnesiumnitrat: $Mg(NO^3)^2 + 6 H^2O$, bildet zerfliessliche monokline Krystalle. Darstellbar durch Neutralisation von Salpetersäure mit Basisch-Magnesiumcarbonat.

Magnesiumphosphate. Die Magnesiumsalze der Phosphorsäure entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Phosphaten der alkalischen Erdmetalle.

Das neutrale oder Dreibasisch-Magnesiumphosphat: $Mg^3(PO^4)^2$, findet sich in den Knochen, in dem Samen einiger Pflanzen, sowie in einigen Mineralen vor.

Das Zweibasisch-Magnesiumphosphat: $MgHPO^4 + 7 H^2O$, wird als weisser, krystallinischer Niederschlag durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Zweibasisch-Natriumphosphat bereitet. Mit Wasser gekocht, zerfällt es in freie Phosphorsäure und $Mg^3(PO^4)^2$.

Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6 H^2O$ (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), scheidet sich bisweilen in rhombischen Krystallen aus faulendem Harne ab. Es findet sich ferner in den Harnsteinen pflanzenfressender Thiere, im Guano, in alten Düngergruben (Struvit) etc. Ueber die Bildung desselben siehe S. 659.

Die Magnesiumarsenate und das Ammonium-Magnesiumarsenat entsprechen in ihrer Zusammensetzung und Darstellung den Phosphaten.

Magnesiumarsenit: $3 MgO, As^2O^3$ (?), entsteht als weisser Niederschlag beim Vermischen von ammoniakalischer Arsenigsäureanhydridlösung mit einer ammoniakalischen, salmiakhaltigen Magnesiumsulfatlösung.

Magnesiumborat. Werden Lösungen von Borax und Magnesiumsulfat kalt gemischt, so entsteht keine Fällung, bei längerem Kochen scheidet sich die Verbindung $Mg(BO^2)^2 + 2 Mg(OH)^2 + 7 H^2O$ aus.

Magnesiumcarbonat: $MgCO^3$.

Moleculargewicht: 84.

(In 100 Thln., Mg: 28,57, C: 14,28, O: 57,15 oder MgO: 47,62, CO^2: 52,38.)

(Neutrales kohlensaures Magnesium.)

Das neutrale Magnesiumcarbonat findet sich in der Natur als Bitterspath, Talkspath oder Magnesitspath in Rhomboëdern, welche mit denen des Kalkspaths isomorph sind. In derben Massen kommt dasselbe als Magnesit in ausgedehnten Lagern vor. In Verbindung mit Calciumcarbonat, meist begleitet von den Carbonaten des Eisens und Mangans, bildet das Magnesiumcarbonat als Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$, mächtige Gebirgsstöcke.

Bringt man ein lösliches Magnesiumsalz in wässeriger Lösung mit Kalium- oder Natriumcarbonat zusammen, so scheidet sich nicht das

neutrale Magnesiumcarbonat, sondern ein basisch kohlensaures Salz aus. Löst man aber letzteres in kohlensäurehaltigem Wasser auf, so scheidet sich das neutrale Salz beim Stehen an der Luft, je nach der obwaltenden Temperatur, in nadelförmigen Krystallen: $MgCO^3 + 3H^2O$, oder in tafelförmigen Krystallen: $MgCO^3 + 5H^2O$, aus.

Der Magnesit und der Dolomit dienen als Material zur Darstellung von Kohlensäureanhydrid, von feuerfesten Steinen, von Magnesiacement etc.

Basisch-Magnesiumcarbonat.

(MgO: 40 bis 43,0; CO^2: 35 bis 37,0; H^2O: 20 bis 25,0.)

Syn.: *Magnesia carbonica*, *Magnesia hydrico carbonica*, *Magnesia alba*, kohlensaure Magnesia, basisch kohlensaure Magnesia, weisse Magnesia, basisch-kohlensaures Magnesium.

Geschichtliches. Das Basisch-Magnesiumcarbonat ist im Anfange das 18. Jahrhunderts als Geheimmittel unter dem Namen *Magnesia alba* bekannt geworden. Die Bereitungsweise desselben wurde von Valentini 1707 und von Slevogt 1709 veröffentlicht. Die Bestandtheile der *Magnesia alba* lehrte jedoch erst Black 1756 kennen.

Das officinelle Magnesiumcarbonat, *Magnesia alba*, ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur der zur Darstellung desselben benutzten Lösungen und je nach der Temperatur des Trocknens schwankt. Meist entspricht die Zusammensetzung des käuflichen Präparates, wenn dasselbe aus heisser Lösung eines Magnesiumsalzes durch Natriumcarbonat gefällt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist, der Formel $3MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 3H^2O$ oder $4MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 4H^2O$. Eine Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung: $3MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 3H^2O$, findet sich als Hydromagnesit am Vesuv.

Nach Kraut kommt sowohl der durch Fällung bereiteten, als auch der nach Pattinson dargestellten *Magnesia alba* die Formel $4MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 6H^2O$ zu; nach Beckurts entspricht die letztere Handelssorte der Formel: $5MgCO^3 + 2Mg(OH)^2 + 7H^2O$.

Mischt man kalte, wässerige Lösungen von krystallisirtem Magnesiumsulfat und Natriumcarbonat, so scheidet sich Basisch-Magnesiumcarbonat als voluminöser Niederschlag aus, ohne dass dabei Kohlensäureanhydrid entweicht. Werden dagegen die beiden Lösungen heiss mit einander gemischt, so scheidet sich ein dichterer Niederschlag von Basisch-Magnesiumcarbonat ab, und gleichzeitig entweichen beträchtliche Mengen von Kohlensäureanhydrid. Im ersteren Falle geht viel Magnesia als saures kohlensaures Salz in das Filtrat über, auch löst sich beim Auswaschen des Niederschlages ein beträchtlicher Theil desselben wieder auf, wogegen in letzterem Falle dies wenig oder gar nicht stattfindet.

Darstellung. Um *Magnesia alba* darzustellen, mischt man gewöhnlich unter Umrühren die auf 60 bis 80° erwärmten Lösungen gleicher Gewichts-

theile krystallisirten Magnesiumsulfats und krystallisirten Natriumcarbonats. Die Bittersalzlösung muss etwas im Ueberschusse bleiben, weil anderen Falles das Präparat natronhaltig wird:

$$\underset{\text{Magnesium-sulfat}}{4\,MgSO^4} + \underset{\text{Natrium-carbonat}}{4\,Na^2CO^3} + \underset{\text{Wasser}}{xH^2O}$$
$$= \underset{\text{Basisch-Magnesiumcarbonat}}{[3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + xH^2O]} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Natrium-sulfat}}{4\,Na^2SO^4}$$

$$5\,MgSO^4 + 5\,Na^2CO^3 + xH^2O$$
$$= [4\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + xH^2O] + CO^2 + 5\,Na^2SO^4.$$

Der unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid entstehende weisse Niederschlag wird auf einem Colatorium gesammelt, nach dem Abpressen mit Wasser von 50 bis 60⁰ angerührt, und durch Auswaschen mit Wasser von der gleichen Temperatur von Natriumsulfat befreit. Schliesslich wird der gut abgetropfte Niederschlag in viereckige Formen, deren Wände von Leinwand gebildet werden, gebracht und an der Luft getrocknet.

Dampft man das Gemisch aus Natriumcarbonat und Magnesiumsulfatlösung zur Trockne ein und wäscht alsdann den Verdampfungsrückstand mit heissem Wasser aus, so resultirt das Basisch-Magnesiumcarbonat nach sorgfältigem Auswaschen in etwas compacterer Gestalt: *Magnesia carbonica ponderosa*.

In neuerer Zeit werden grosse Mengen von Basisch-Magnesiumcarbonat aus Dolomit nach dem Verfahren von Pattinson dargestellt (z. B. in Nauheim). Zu diesem Zwecke wird der Dolomit derartig geglüht, dass nur das Magnesiumcarbonat, nicht das Calciumcarbonat, seinen Gehalt an CO^2 abgiebt, die Masse dann fein gemahlen und hierauf mit Wasser und Kohlensäureanhydrid unter einem Drucke von 5 bis 6 Atmosphären zersetzt. Die Magnesia geht hierbei als saures Carbonat in Lösung, wogegen das Calciumcarbonat ungelöst bleibt, so lange noch Magnesia ungelöst vorhanden ist. Die geklärte Lösung des sauren Magnesiumcarbonats wird alsdann durch Erhitzen in sich abscheidendes Basisch-Magnesiumcarbonat und entweichendes Kohlensäureanhydrid zersetzt.

Eigenschaften. Das officinelle Präparat kommt im Handel meist in lockeren, leicht zerreiblichen, weissen, viereckigen Stücken vor, welche zerrieben ein weisses, amorphes Pulver von 2,1 bis 2,2 specifischem Gewicht liefern. In reinem Wasser löst sich die *Magnesia alba* nur wenig, nämlich 1 : 2500 in kaltem, 1 : 9000 in heissem, leichter wird sie von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst. Die wässerige Lösung reagirt ebenso wie das mit Wasser angefeuchtete Basisch-Magnesiumcarbonat schwach alkalisch. Verdünnte Säuren lösen die *Magnesia alba* unter Aufbrausen und Bildung der entsprechenden Salze auf. Bei gelindem Glühen verliert das Präparat Wasser und Kohlensäureanhydrid, und verwandelt sich in Magnesiumoxyd, *Magnesia usta*.

Wird das Basisch-Magnesiumcarbonat mit Wasser zu einer gleichmässigen Milch angeschüttelt, und in dieselbe Kohlensäureanhydrid eingeleitet, so entsteht eine klare Auflösung des in fester Form bisher nicht darstellbaren sauren Magnesiumcarbonats: $MgH^2(CO^3)^2$ (*Aqua Magnesiae carbonicae*), aus der sich beim Stehen an der Luft das neutrale Salz: $MgCO^3 + 3\,H^2O$ (bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder bei längerem

Erwärmen auf 50°), oder $MgCO^3 + 5 H^2O$ (bei Winterkälte), abscheidet.

Von Salmiaklösung wird die *Magnesia alba* unter Bildung löslicher Doppelsalze aufgelöst, ebenso bildet das Magnesiumcarbonat auch mit den Alkalicarbonaten lösliche Doppelsalze. Letztere werden durch Digestion des Basisch-Magnesiumcarbonats mit den Lösungen der sauren Alkalicarbonate erhalten.

Prüfung. Das Basisch-Magnesiumcarbonat bilde ein lockeres, sehr weisses, geschmackloses Pulver, welches in verdünnter Salpetersäure vollkommen klar löslich ist (Kieselsäure etc.). Die so erhaltene salpetersaure Lösung werde, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Metalle —; durch Zusatz von Silbernitratlösung: Chlorverbindungen — und von Baryumnitratlösung: schwefelsaure Salze —, in letzterem Falle, selbst nach längerem Stehen, gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Ein Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung veranlasse in der verdünnten salpetersauren Lösung des zu prüfenden Präparates keine oder doch nur eine schwache Rosafärbung: Eisen.

Kalksalze. 1) Die Prüfung auf Calciumverbindungen kann zunächst in der unter *Magnesia sulfurica* angeführten Weise geschehen, indem man die aus etwa 0,2 g *Magnesia alba* bereitete salpetersaure Lösung zuvor mit 100,0 Wasser verdünnt.

2) Man glühe eine Probe des Basisch-Magnesiumcarbonats stark in einem Porcellantiegel, schüttele den Rückstand nach dem Erkalten mit der 50- bis 100fachen Menge Wassers an, filtrire nach einiger Zeit und prüfe das Filtrat mit Ammoniumoxalat. Eine bisweilen erst nach einiger Zeit eintretende Trübung zeigt die Anwesenheit des Kalkes an.

Durch das Glühen wird das Magnesiumcarbonat und das etwa vorhandene Calciumcarbonat in Magnesium-, bezüglich Calciumoxyd verwandelt, von denen sich beim Schütteln mit Wasser fast nur das Calciumoxyd löst.

Alkalisalze. Eine Probe des Präparates gebe beim Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren und Verdampfen auf einem Uhrglase nur einen äusserst geringen Rückstand hinterlässt.

Magnesiumsilicate. Die Magnesiumsilicate finden sich im Mineralreiche in grosser Verbreitung vor. Der Olivin ist ein in grünen, rhombischen Krystallen vorkommendes Magnesiumorthosilicat: Mg^2SiO^4, in dem das Magnesium zum Theil durch Eisen, bisweilen auch durch etwas Nickel ersetzt ist; der Enstatit: $MgSiO^3$, ein Magnesiummetasilicat, welches sich in säulenförmigen, rhombischen, verschiedenartig gefärbten Krystallen findet. Der Talk, welcher weisse oder grünliche, strahlige, weiche, sich schlüpfrig anfühlende Massen bildet, hat die Zusammensetzung $3 MgSiO^3 + H^2SiO^3$. Die gleiche Formel kommt dem Speckstein zu. Der Meerschaum hat die Zusammensetzung $2 MgSiO^3 + H^2SiO^3 + H^2O$, der Serpentin die Formel: $3 MgO, 2 SiO^2, 2 H^2O$. Als Doppelsilicat findet sich das Magnesium in den plutonischen Gesteinen, besonders in den Augit- und Hornblendemineralien, die einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gebirgsarten ausmachen. Letztere Mineralien haben die Formel $R^{II}SiO^3$, in welcher R^{II}: Mg, Ca, Fe, Mn sein kann. Die weissen, gut krystallisirten Augite (Diopsid, Pyroxen) haben die Zusammensetzung $MgSiO^3 + CaSiO^3$, während die krystallisirten weissen Hornblenden (Grammatit, Tremolit, Calamit) die Zusammensetzung $3 MgSiO^3$

$+ CaSiO^3$ besitzen. Viele Augite und Hornblenden enthalten auch Aluminium in reichlicher Menge. Zu den Magnesiumsilicaten zählen auch die faserigen Umwandlungsproducte der Hornblenden und Augite, der Asbest, Amiant, Byssolith, das Bergleder, der Bergflachs etc.

Schwefelmagnesium: MgS, entsteht als braune, leicht zersetzbare Masse beim Leiten von Schwefeldampf über glühendes Magnesium oder von Schwefelkohlenstoff über glühendes Magnesiumoxyd. Beim Glühen von Magnesiumsulfat und Kohle wird kein Schwefelmagnesium gebildet.

Magnesiumsulfhydrat: $Mg(SH)^2$, geht in Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Magnesiamilch über.

Beryllium (*Glycium*), Be.

Atomgewicht 9,1, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Berylliumoxyd (Beryllerde) wurde 1797 von Vauquelin im Beryll und Smaragd entdeckt. Das Metall selbst ist jedoch erst von Wöhler und Bussy 1828 dargestellt, und von Debray 1854 in etwas grösserer Menge bereitet worden. In neuester Zeit ist das Beryllium von Nilson und Pettersen, von Reynolds, von Brauer und von Anderen näher untersucht.

Vorkommen. Das Beryllium kommt nur in seinen Verbindungen in einigen seltenen Mineralien vor. So z. B. in dem Beryll [kieselsaures Aluminium und kieselsaures Beryllium: $3 BeSiO^3 + Al^2(SiO^3)^3$], welcher krystallisirt und schön grün gefärbt den Namen Smaragd führt; im Phenakit (kieselsaures Beryllium), im Chrysoberyll (Berylliumoxyd und Aluminiumoxyd: $BeO . Al^2O^3$), im Euklas (kieselsaures Beryllium-Aluminium).

Das Beryllium wird ähnlich wie das Aluminium (s. dort) bereitet. Es ist ein weisses, geschmeidiges, hexagonal krystallisirendes Metall vom specifischen Gewichte 1,64. An der Luft ist es unveränderlich. Wasser wird auch bei Siedehitze nicht davon zersetzt. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, auch Kali- und Natronlauge, lösen das Metall; Salpetersäure greift es wenig an.

Das Chlorberyllium: $BeCl^2$, sublimirt in farblosen glänzenden Nadeln. Aus Wasser krystallisirt es mit 4 Mol. Krystallwasser.

Das dem Magnesiumoxyd sehr ähnliche Berylliumoxyd: BeO, liefert mit Säuren süss schmeckende Salze, daher der Name Süsserde, Glycinerde. Aus den Lösungen derselben fällen Kalium- und Natriumhydroxyd weisses Berylliumhydroxyd: $Be(OH)^2$, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist: Unterschied von Magnesium. Kohlensaure Alkalien fällen basisch kohlensaures Salz, welches sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst: Unterschied von den Aluminiumsalzen. Auch in kohlensäurehaltigem Wasser ist das basisch kohlensaure Beryllium, entsprechend dem basisch kohlensauren Magnesium, löslich. Beim Verdunsten einer so bereiteten Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid krystallisirt über Schwefelsäure neutrales kohlensaures Beryllium: $BeCO^3 + 4 H^2O$, aus. Berylliumsulfat: $BeSO^4$, krystallisirt mit 4 und mit 7 Mol. Krystallwasser.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösung der Berylliumsalze nicht, Schwefelammonium scheidet Berylliumhydroxyd: $Be(OH)^2$, daraus ab.

Zink, Zn.

Syn.: *Zincum*, Spelter, Spiauter.

Atomgewicht 65,0, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Zinkerz Galmei, *Cadmia*, war bereits im Alterthume bekannt und fand zur Herstellung des Messings Verwendung. Paracelsus erwähnt zuerst des metallischen Zinks, welches zunächst aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein scheint. In Europa wird erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts metallisches Zink gewonnen.

Vorkommen. Das Zink findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, sondern nur in Gestalt seiner Verbindungen. So kommt es hauptsächlich als kohlensaures Salz: $ZnCO^3$, im Galmei und im Zinkspath, als Schwefelzink: ZnS, in der Zinkblende, und in kleinerer Menge als kieselsaures Zink in dem ebenfalls Galmei genannten Kieselzinkerz: $2ZnO.SiO^2 + H^2O$, und im Willemit: $2ZnO.SiO^2$, vor. Seltener finden sich Rothzinkerz: unreines Zinkoxyd, Zinkspinell oder Gahnit: $ZnO.Al^2O^3$, Zinkblüthe: $ZnCO^3 + 2Zn(OH)^2$, Zinkvitriol: $ZnSO^4 + 7H^2O$ etc.

Gewinnung. Während früher fast ausschliesslich der Galmei zur Zinkgewinnung Verwendung fand, wird jetzt auch die Zinkblende dazu benutzt. Der zur Verwendung kommende Galmei wird zunächst geglüht (calcinirt), um Kohlensäure und Wasser zu entfernen, die Zinkblende dagegen zunächst geröstet (bei Luftzutritt erhitzt), um das Schwefelzink möglichst in Zinkoxyd zu verwandeln. Das so auf die eine oder andere Weise gewonnene, aus unreinem Zinkoxyd bestehende Product wird alsdann mit Kohle gemengt und der Destillation unterworfen. Die Zinkdestillation geschieht entweder aus thönernen Muffeln (schlesisches Verfahren, Fig. 145), oder aus feuerfesten, mit einer Eisenblechallonge (*g*) versehenen thönernen Röhren, Fig. 146, von denen 100 bis 150 in einem gemeinschaftlichen Ofen erhitzt werden (belgisches und westphälisches Verfahren), oder in Tiegeln, in welche ein nach unten absteigendes Rohr eingesetzt ist (englisches Verfahren). In den eisernen Vorlagen sammelt sich bei der Destillation zunächst eine graue, pulverige, aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd bestehende Masse an: Zinkstaub —, später geht flüssiges Zink über.

Fig. 145.

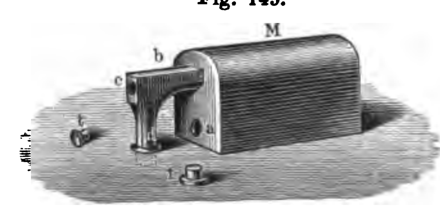
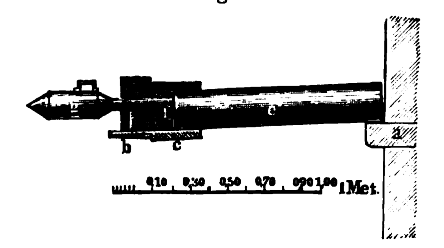


Fig. 146.



Das auf diese Weise gewonnene Zink: Werkzink, ist jedoch noch nicht rein, sondern meist noch mit anderen Metallen, wie Eisen, Blei, Arsen, Cadmium, verunreinigt. Um das Zink davon zu befreien, wird es gewöhnlich umgeschmolzen, d. h. bei mässiger, den Schmelzpunkt nicht weit übersteigender Temperatur einige Zeit im Flusse erhalten und die sich an der Oberfläche im oxydirten Zustande ansammelnden Metalle abgeschäumt. Selten unterwirft man das Werkzink von Neuem der Destillation in thönernen Retorten oder in Tiegeln, in die ein nach unten absteigendes Rohr, welches jedoch nahezu bis unter den Deckel des Tiegels reicht, eingesetzt ist (*Destillatio per descensum*). Das zuerst Uebergehende, welches das Arsen und Cadmium hauptsächlich enthält, ebenso wie die letzten, in dem Destillationsgefässe verbleibenden Antheile, welche das Blei, Eisen etc. enthalten, werden hierbei gesondert.

Chemisch reines Zink lässt sich durch Destillation eines innigen Gemisches von reinem Zinkoxyd und Kohle bereiten.

Eigenschaften. Das Zink ist ein bläulich-weisses Metall mit stark glänzendem, blätterig-krystallinischem Bruche. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in hexagonalen Pyramiden. Das Zink hat ein specifisches Gewicht von 6,9 bis 7,2. Es schmilzt bei 433°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink ziemlich hart und spröde. Erwärmt man dasselbe, so dehnt es sich zwischen 0° und 100° zunächst sehr stark aus (um $^1/_{32}$), zwischen 100 und 150° wird es geschmeidig, so dass es sich leicht zu Platten auswalzen und durch Hämmern bearbeiten lässt, bei 200° erlangt das Metall eine solche Sprödigkeit, dass man es pulvern kann. Ueber 1000° verwandelt sich das Zink in Dampf[1]), und lässt es sich in Folge dessen bei Luftabschluss destilliren. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennt es mit blendendem Lichte zu Zinkoxyd, welches in lockeren, weissen Flocken herumfliegt (*Lana philosophica*, *Flores zinci*). An trockener Luft verändert sich das Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von Zinkoxyd, bezüglich von basisch kohlensaurem Zink, welches das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von dem Zink zersetzt, wohl aber bei Glühhitze. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Zink unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Zinksalze. Jedoch wird das chemisch reine Zink in Glasgefässen von diesen Säuren nur sehr langsam angegriffen, leichter wenn es nicht ganz rein ist oder wenn man ihm eine Spur Platin in Gestalt einiger Tropfen Platinchlorid zusetzt. Ist die Schwefelsäure heiss und nicht genügend verdünnt, so findet gleichzeitig auch eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, in Folge der Reduction, welche ein Theil der Schwefelsäure durch den Wasserstoff erleidet. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst das Zink unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Auch von Salpetersäure wird das Zink gelöst; die neben Zinknitrat gebildeten Producte sind jedoch je nach der Concentration der Säure, und je nach der bei

[1]) Das spec. Gew. des Zinkdampfes beträgt 2,25 (Luft = 1) oder 32,25 (H = 1), demnach ist sein Moleculargewicht = 2 × 32,25 = 65, d. h. gleich dem Atomgewichte desselben. Das Molecül des Zinks enthält daher nur ein Atom (vergl. S. 81).

der Einwirkung obwaltenden Temperatur, verschieden. Wasserstoff wird hierbei nicht entwickelt, welches auch die Temperatur und die Concentration der Salpetersäure sein mag, indem der freiwerdende Wasserstoff auf einen anderen Theil der Salpetersäure reducirend einwirkt, und hierdurch je nach den obwaltenden Bedingungen Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak gebildet werden.

Kali- und Natronlauge lösen das Zink, besonders wenn es mit Eisen oder Platin in Berührung ist, ebenfalls auf, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Zinkoxydkalium oder Zinkoxydnatrium.

Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Salzlösungen, so z. B. das Blei, das Kupfer, das Cadmium, das Quecksilber, das Platin, das Silber, das Arsen. Nicht gefällt werden dagegen Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. Die durch Zink fällbaren Metalle können daher bei der Darstellung von Zinksalzen aus unreinem Zink nicht in Lösung gehen, so lange noch ungelöstes Zink vorhanden ist.

Anwendung. Das metallische Zink findet wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Wasser, und wegen seiner leichten Schmelzbarkeit ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Gussgegenständen (Statuen, Ornamenten), von Bedachungen, von Dachrinnen, von Gefässen etc. Auch zur Herstellung von Legirungen, wie Messing, Tombak, Neusilber etc., sowie als Ueberzug von Eisenblech — verzinktes oder galvanisirtes Eisenblech —, findet das Zink Anwendung.

In seinen Verbindungen tritt das Zink als ein zweiwerthiges Element auf. Die Salze desselben sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. In Wasser sind dieselben nur zum Theil löslich. Die in Wasser unlöslichen Zinksalze werden durch Säuren leicht zersetzt, und in Folge dessen gelöst; dasselbe bewirken wässerige kaustische Alkalien.

Die wässerige Lösung der Zinksalze besitzt saure Reaction und einen widrig metallischen Geschmack. Die Zinksalze wirken brechenerregend und sind in grösserer Dosis giftig.

Aus seinen Lösungen wird das Zink unmittelbar durch kein anderes Metall abgeschieden, dagegen erfolgt die Abscheidung, wenn man eine Zinklösung der Einwirkung des galvanischen Stromes aussetzt.

Erkennung. Die Verbindungen des Zinks charakterisiren sich auf trockenem Wege durch folgendes Verhalten:

Mit Natriumcarbonat gemengt und auf der Kohle mittelst der inneren Löthrohrflamme erhitzt, wird aus den Zinkverbindungen zunächst Zink reducirt. Da das reducirte Metall jedoch sofort verdampft und sich dabei oxydirt, so kann dasselbe nicht als solches wahrgenommen werden, sondern macht sich nur in Gestalt eines weissen, in der Hitze gelben Beschlages von Zinkoxyd bemerkbar, welcher sich auf der Kohle ablagert. Der Beschlag verschwindet wieder, wenn er mit der reducirenden Flamme angeblasen wird. Befeuchtet man denselben mit stark verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht ihn alsdann nochmals, so färbt

sich der Beschlag grün (Rinmann's Grün). Die neutralen Zinksalze werden durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig gefällt; es tritt dagegen gar keine Fällung ein, wenn die Flüssigkeit zuvor mit einer genügenden Menge Salzsäure angesäuert worden war. Die Zinklösungen werden durch Schwefelwasserstoff nur dann vollständig gefällt, wenn die Säure, woran das Zink gebunden ist, eine schwache, z. B. Essigsäure, ist. In einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten salzsauren Zinklösung wird daher alles Zink als Schwefelzink abgeschieden werden, sobald man eine genügende Menge von Natrium- oder Ammoniumacetat der zu fällenden Flüssigkeit zufügt. Der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag besteht aus weissem Schwefelzink: ZnS, welches unlöslich in kaustischen Alkalien, löslich in verdünnten Mineralsäuren ist. Schwefelammonium bewirkt dieselbe Fällung. Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydroxyd bewirken in Zinksalzlösungen einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd, $Zn(OH)^2$, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst. Ammoniumcarbonat fällt Basisch-Zinkcarbonat, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels ebenfalls löslich ist. Kohlensaures, phosphorsaures und oxalsaures Kalium oder Natrium erzeugen in Zinksalzlösungen weisse Niederschläge, welche löslich sind in verdünnten Mineralsäuren, ebenso auch in kaustischen Alkalien und in Ammoniak. Der durch Kalium- oder Natriumcarbonat hervorgerufene, aus Basisch-Zinkcarbonat bestehende Niederschlag löst sich auch zum Unterschiede von den Thonerdesalzen in Chlorammonium auf. Kaliumeisencyanür fällt aus den Lösungen der Zinksalze weisses, gallertartiges, in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure unlösliches Zinkeisencyanür: $Zn^2Fe(CN)^6$.

Handelt es sich um den Nachweis von Zink bei Gegenwart von organischen Substanzen — in toxicologischen Fällen —, so wird man die Masse entweder einäschern und den Rückstand mit Salzsäure extrahiren, oder man wird dieselbe in zerkleinertem Zustande mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiren (s. S. 350). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene klare salzsaure Lösung sättigt man nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den etwa nach einiger Zeit entstandenen Niederschlag ab, und versetzt das Filtrat mit so viel Natriumacetatlösung, als erforderlich ist, um alle freie Salzsäure zu binden. Der ausgeschiedene weisse oder grauweisse Niederschlag von Schwefelzink ist nach dem Absetzen auf einem Filter zu sammeln, mit Schwefelwasserstoff und etwas Chlorammonium enthaltendem Wasser auszuwaschen, und dann in Salzsäure zu lösen. Ueber die weitere Erkennung siehe oben.

Soll Regenwasser auf einen Zinkgehalt geprüft werden, so dampfe man ein grösseres Quantum (10 bis 20 Liter) auf ein kleines Volum ein, mache die rückständige Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, sättige dieselbe mit Schwefelwasserstoff und verfahre weiter, wie vorstehend erörtert ist.

Nachweis von Zinkoxyd in Kautschuk- oder Gummiwaaren. Die zu untersuchenden Gegenstände werden in feine Schnitzel zerschnitten und diese allmälig in geschmolzenen Salpeter eingetragen. Die vollständig weisse Masse werde mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser aufgeweicht, ein etwaiger

aus Bleisulfat bestehender Niederschlag abfiltrirt und die saure Lösung dann mit Schwefelwasserstoff etc., wie vorstehend erörtert, behandelt.

Quantitative Bestimmung des Zinks. Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht als Zinkoxyd: Zn O, oder als Schwefelzink: Zn S.

a) Als Zinkoxyd. Die von Ammoniaksalzen freie Lösung des Zinks werde zum Kochen erhitzt, sodann Natriumcarbonatlösung in geringem Ueberschusse zugefügt und das Ganze einmal aufgekocht. Ein längeres Kochen ist wegen der eintretenden Rückzersetzung des gebildeten Basisch-Zinkcarbonats zu vermeiden. Der auf diese Weise erzielte Niederschlag von Basisch-Zinkcarbonat ist nach dem Abfiltriren anhaltend mit heissem Wasser auszuwaschen, sodann zu trocknen, mässig zu glühen und nach dem Erkalten im Exsiccator als Zinkoxyd: Zn O, zu wägen. Das Filter ist zuvor möglichst von dem Niederschlage zu befreien, und in der äussersten Spitze der Flamme zu verbrennen. Enthält die Lösung des zu bestimmenden Zinksalzes Ammoniaksalze, so ist sie mit dem Natriumcarbonat so lange zu erwärmen, bis nach erneutem Zusatze davon kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist. In letzterem Falle ist jedoch zweckmässiger das Zink als Schwefelzink zur Wägung zu bringen.

b) Als Schwefelzink. Enthält die zu bestimmende Zinklösung beträchtliche Mengen von Ammoniaksalzen, so pflegt man gewöhnlich daraus das Zink als Schwefelzink abzuscheiden, und als solches zur Wägung zu bringen. Die Fällung geschieht entweder durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniaksalzen oder durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer, keine freien Mineralsäuren enthaltender Lösung, bei Gegenwart von Ammoniumacetat. In beiden Fällen lässt man den voluminösen Niederschlag möglichst absetzen, wäscht ihn einige Male durch Decantiren mit Schwefelwasserstoff und Chlorammonium enthaltendem Wasser aus, sammelt ihn alsdann auf einem Filter, und wäscht ihn schliesslich, gut bedeckt, mit derselben Flüssigkeit vollständig aus. Nach dem Trocknen glüht man das Schwefelzink, nach einem Zusatze von etwas Schwefelpulver, im Wasserstoffstrome (s. S. 250), lässt dasselbe darin erkalten, wägt den Rückstand und wiederholt die Operation bis zum constanten Gewichte. Der aus Schwefelzink: Zn S, bestehende Rückstand ist nach dem Ansatze:

$$\underset{(97,0)}{\mathrm{Zn\,S}} : \underset{(81,0)}{\mathrm{Zn\,O}} = \text{gefundene Menge Zn S} : x$$

auf Zinkoxyd zu berechnen.

Bei der Scheidung von Zink und Kupfer wende man die Lösung der beiden Metalle in einer Verdünnung von 1 : 200 an, setze $^1/_5$ Volum Salzsäure von 1,10 specifischem Gewicht zu und fälle alsdann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff im mässigen Ueberschusse aus. Das Schwefelkupfer ist baldmöglichst abzufiltriren, zunächst mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, dann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen, und schliesslich das Zink in dem Filtrate als Schwefelzink zu bestimmen.

Behufs maassanalytischer Bestimmung wird das Zink in ammoniakalischer Lösung mittelst titrirter Schwefelnatriumlösung gefällt. Zur Erkennung der Endreaction nimmt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung mittelst eines Glasstabes heraus und bringt ihn auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen Eisenchlorid- oder Nickelchlorürlösung zusammen. Das Zink ist ausgefällt, sobald hierbei das Auftreten einer Schwärzung zu beobachten ist.

Die Schwefelnatriumlösung wird aus Natronlauge von 10 Proc., wie S. 591 für Na^2S-Lösung angegeben ist, bereitet. Sie ist soweit mit Wasser zu ver-

dünnen, dass 1 ccm derselben annähernd 0,01 g Zink entspricht. Dieselbe ist in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren und vor dem Gebrauch gegen Zinklösung von bekanntem Gehalte neu einzustellen. Letztere Lösung wird durch Auflösen von 44,15 g reinsten Zinksulfats zu 1 Liter bereitet; 1 ccm dieser Lösung enthält 0,01 g Zink. Zur Einstellung der Schwefelnatriumlösung misst man 25 ccm dieser Zinklösung mittelst Pipette ab und fügt so viel Ammoniak zu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist.

Von dem zu prüfenden Zinkerze koche man 0,5 bis 2 g (je nach dem Zinkgehalte) mit Salzsäure, dampfe zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne ein, durchfeuchte den Rückstand mit Salzsäure, nehme ihn dann mit Wasser auf und spüle ihn in einen 250 ccm-Kolben. Hierauf setze man so viel Ammoniak zu, dass das ausgeschiedene Zinkhydroxyd vollständig wieder gelöst wird, fülle bis zur Marke auf, lasse absetzen und titrire 25 bis 50 ccm der klaren Lösung mit obiger Schwefelnatriumlösung.

Bestimmung des Bleies im Zink. Etwa 2 g Zink werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf ein kleines Volum eingedampft. Der Verdampfungsrückstand werde sodann mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit ihrem halben Volum Alkohol versetzt und nach dem Absetzen, ohne den Niederschlag mit aufs Filter zu bringen, durch ein gewogenes Filter (s. S. 238) möglichst abfiltrirt. Das zurückgebliebene Bleisulfat werde hierauf nochmals mit Wasser aufgenommen, das Gemisch abermals mit seinem halben Volum Alkohol versetzt, der Niederschlag schliesslich auf dem nämlichen Filter gesammelt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen (vergl. S. 643).

Zur Ermittelung des Eisengehalts im Zink löse man 1 bis 2 g davon vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure auf, und bestimme das Eisen in der stark mit Wasser verdünnten, von ausgeschiedenem Blei möglichst getrennten Lösung maassanalytisch mittelst Chamäleonlösung (s. Eisen).

Prüfung des Zinks. Das gewöhnliche Zink des Handels ist niemals rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen von Blei, Cadmium, Eisen, Arsen, bisweilen auch Schwefel, Kohle und Phosphor.

Die fremden Metalle, besonders das Blei und Cadmium, bleiben als eine schwarze, schwammige Masse zurück, wenn man das Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und Sorge trägt, dass ein Stückchen metallisches Zink dabei ungelöst bleibt. Leitet man das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas in eine Lösung von Bleiacetat, so trete keine Schwärzung von gebildetem Schwefelblei ein: Schwefel. Der Nachweis von Arsen oder Antimon im Zink geschieht in dem Marsh'schen Apparate (s. dort), der des Phosphors in der unter Ausmittelung von Phosphor, S. 310, besprochenen Weise.

Die durch Auflösen des Zinks in überschüssiger Salzsäure erhaltene Lösung erleide durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung: Blei, Kupfer, Cadmium. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Zinklösung, bezüglich das Filtrat von dem in saurer Lösung entstandenen Niederschlage, liefere auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse einen rein weissen Niederschlag von Schwefelzink. Die Anwesenheit von Eisen würde sich durch eine schmutzig-grüne Färbung kennzeichnen. Ein Eisengehalt des Zinks kann auch in der schwefelsauren Lösung desselben, nachdem sie zuvor mit etwas Salpetersäure gekocht worden ist, an der Rothfärbung, welche nach dem Erkalten ein Zusatz von Schwefelcyankalium veranlasst, oder an der Blaufärbung, die ein Zusatz von überschüssiger Ferrocyankaliumlösung hervorruft, leicht erkannt werden.

Zincum granulatum. Das Zink kann leicht gekörnt werden durch Eingiessen des geschmolzenen Metalls in kaltes Wasser unter stetem starkem Umrühren.

Der Zinkstaub (vergl. S. 671 u. 681) bildet ein feines, graues Pulver, welches als Reductionsmittel und in der Farbenfabrikation Verwendung findet. Guter Zinkstaub enthält 80 bis 90 Proc. metallischen Zinks, der Rest besteht aus Zinkoxyd und Basisch-Zinkcarbonat, sowie kleinen Mengen von Cadmium, Blei etc. Der Werth des Zinkstaubes bemisst sich nach der Menge des darin enthaltenen metallischen Zinks.

Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes entwickele man aus etwa 1 g desselben in einem Kölbchen, mittelst verdünnter Schwefelsäure, Wasserstoff, trockne letzteren durch concentrirte Schwefelsäure, leite ihn durch ein Verbrennungsrohr, in welchem eine 20 cm lange Schicht Kupferoxyd zum schwachen Glühen erhitzt ist, und bringe ihn als Wasser in einem Chlorcalciumrohre oder in einem U-förmigen, mit Glasstücken und concentrirter Schwefelsäure beschickten Rohre zur Wägung. Die letzteren Antheile des entwickelten Wasserstoffs sind mittelst eines Aspirators durch das Verbrennungsrohr zu saugen. 1 g des auf diese Weise gefundenen Wassers entspricht 3,611 g Zink.

Verbindungen des Zinks.

Chlorzink: $ZnCl^2$.

Moleculargewicht: 136.

(In 100 Thln., Zn: 47,80, Cl: 52,20.)

Syn.: *Zincum chloratum*, *Zincum muriaticum*, *Butyrum zinci*, salzsaures Zink, Zinkchlorid, Zinkbutter.

Geschichtliches. Das Chlorzink wurde zuerst von Glauber 1648 im unreinen Zustande als *Oleum lapidis calaminaris* durch Lösen von Galmei in Salzsäure dargestellt. Die sogenannte Zinkbutter, *Butyrum zinci* — wasserfreies Chlorzink — bereitete Hellot 1735 durch Destillation von Zinkoxyd mit Salmiak; das gleiche Präparat erhielt Pott 1741 durch Destillation von Zink mit Quecksilberchlorid.

Das wasserfreie Chlorzink wird erhalten durch Verbrennen dünner Zinkblättchen im Chlorgase, oder durch Abdampfen der wässerigen Lösung des Chlorzinks und Destilliren des Rückstandes. Auch durch Destillation eines Gemisches aus 1 Thl. Zinkfeile und 2 Thln. Quecksilberchlorid, oder eines innigen Gemenges von 16 Thln. wasserfreien Zinkvitriols und 12 Thln. Chlornatriums, kann dasselbe bereitet werden.

Das officinelle Chlorzink, welches stets kleine oder grössere Mengen von Wasser enthält, wird durch Eindampfen einer wässerigen Chlorzinklösung zur Trockne gewonnen. Letztere erhält man am einfachsten, wenn man in einer Porcellanschale 5 Thle. reines Zinkoxyd, oder $5^1/_2$ Thle. Basisch-Zinkcarbonat mit 20 Thln. destillirten Wassers anreibt und dann 18 Thle. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl zufügt. Durch gelindes Erwärmen im Wasserbade löst sich das Zinkoxyd leicht auf:

ZnO	+	$2HCl$	=	$ZnCl^2$	+	H^2O
Zinkoxyd		Chlorwasserstoff		Chlorzink		Wasser
(81,0)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(136,0)		

Ist alles Zinkoxyd gelöst, so filtrire man die Flüssigkeit durch Asbest, oder nach genügender Verdünnung auch durch Papier. Die klare, noch mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung ist alsdann in einer Porcellanschale im Sandbade oder auf einem Drahtnetze unter stetem Umrühren soweit einzudampfen, bis die Masse anfängt bröcklich zu werden. Dann lässt man erkalten und bringt das Salz sofort in trockne, wohl verschliessbare Gefässe. Sobald die Salzmasse anfängt, breiartige Beschaffenheit anzunehmen, muss die Hitze gemässigt werden, weil sonst eine zu starke Bildung von basischem Chlorzink — Zinkoxychlorid — stattfindet. Eine schwache Zersetzung ist bei dem Eindampfen zur Trockne nicht zu vermeiden, da etwas Chlorwasserstoff entweicht und in Folge dessen etwas Zinkoxyd gebildet wird, welches sich mit dem unzersetzten Chlorzink zu Basisch-Chlorzink — Zinkoxychlorid — verbindet. Es empfiehlt sich daher, dem Chlorzink, sobald es breiartige Consistenz angenommen hat, noch einige Tropfen Salzsäure (vielleicht auch einen Tropfen Salpetersäure) zuzusetzen. 10 Thle. Zinkoxyd liefern theoretisch 16,78 Thle. wasserfreies Chlorzink:

$$81,0 : 136,0 = 10 : x;\ x = 16,78.$$

An Stelle des reinen Zinkoxyds kann auch das käufliche eisenfreie Zinkweiss Verwendung finden, jedoch ist die Lösung desselben, falls das Zinkweiss fremde Metalle, wie Blei, Cadmium (s. unten) enthält, vor der Filtration noch 24 Stunden lang mit etwas metallischem eisenfreiem Zink, behufs Abscheidung jener fremden Metalle, zu digeriren.

Auch durch Auflösen von 1 Thl. metallischen Zinks in einem Gemisch von $4^1/_2$ Thln. officineller reiner Salzsäure und 4 Thln. destillirten Wassers, wobei man Sorge trägt, dass eine kleine Menge Zink ungelöst bleibt, lässt sich eine Lösung von Chlorzink bereiten:

Zn	+	$2HCl$	=	$ZnCl^2$	+	$2H$
Zink		Chlorwasserstoff		Chlorzink		Wasserstoff
(65,0)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(136,0)		

Die auf letztere Weise erhaltene Chlorzinklösung ist jedoch vor dem Eindampfen von Eisen zu befreien. Es geschieht dies, wie bei der Bereitung des Zinkvitriols, mittelst Chlor und Zinkoxyd (s. dort).

Eigenschaften. Das Chlorzink bildet eine weisse, bröckliche, stark ätzende Masse, welche sehr zerfliesslich ist und in Folge dessen wohl verschlossen aufbewahrt werden muss. Erhitzt, schmilzt dasselbe und verflüchtigt sich grösstentheils unzersetzt, meist einen kleinen Rückstand von Basisch-Chlorzink hinterlassend. Das specifische Gewicht des wasserfreien Chlorzinks beträgt 2,75. In Wasser und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich. In Folge eines kleinen Gehaltes an Basisch-Chlorzink löst sich das Chlorzink gewöhnlich zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf, die jedoch auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure sich sofort klärt. Die wässerige Chlorzinklösung besitzt saure Reaction und einen unangenehmen, ätzenden Geschmack. Aus der sehr concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Chlorzink in octaëdrischen, ein Molecül Krystallwasser enthaltenden Krystallen: $ZnCl^2 + H^2O$, ab.

Wegen der grossen Verwandtschaft zum Wasser wird das wasserfreie Chlorzink häufig als Aetzmittel, sowie als Wasser entziehender Körper benutzt. Eine Lösung von 100 Thln. Chlorzink in 12 Thln. Wasser, versetzt mit 6 Thln. Jodkalium und so viel Jod, als sich in der Mischung lösen will, dient bei mikroskopischen Untersuchungen als Reagens auf Cellulose (eintretende Blaufärbung). Das rohe Chlorzink, welches durch Auflösen von Zinkblende oder Galmei in roher Salzsäure und Eindampfen der so gewonnenen Lösung bereitet wird, dient zum Imprägniren des Holzes, zur Conservirung anatomischer Präparate etc.

Digerirt man eine concentrirte Chlorzinklösung mit Zinkoxyd, so vereinigen sich beide Körper zu Oxychloriden von wechselnder Zusammensetzung, die anfangs eine plastische, allmälig erhärtende Masse, welche als Kitt verwendbar ist, bilden.

Mit Chlorammonium und den Chlorverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich das Chlorzink zu krystallisirbaren Doppelsalzen, z. B.: $ZnCl^2 + 2NH^4Cl$, Chlorzink-Chlorammonium; $ZnCl^2 + 2KCl$, Chlorzink-Chlorkalium etc. Auch mit Ammoniak verbindet sich das Chlorzink in mehreren Verhältnissen.

Das specifische Gewicht von Chlorzinklösungen beträgt bei 19,5° C.:

Proc. $ZnCl^2$:	5	10	15	20	25	30	40	50
Spec. Gew.:	1,045	1,091	1,137	1,186	1,238	1,291	1,420	1,566

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chlorzinks ergiebt sich durch folgendes Verhalten:

Es sei weiss und trocken; verflüchtige sich beim Erhitzen bis auf einen sehr kleinen Rückstand von Zinkoxyd; löse sich in gleichviel Wasser zu einer wenig trüben Flüssigkeit, die auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure klar, durch weiteren Zusatz eines mehrfachen Volums Alkohol aber nicht getrübt wird: fremde Salze.

Die wässerige, mit Salzsäure stark sauer gemachte Lösung des Chlorzinks werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert; ein weiterer Zusatz von Ammoniak veranlasse nur eine rein weisse Fällung: fremde Metalle würden eine schmutzige Färbung des Niederschlages bedingen.

Chlorbaryum trübe die verdünnte salzsaure Lösung (1 : 10) selbst bei längerem Stehen nicht: schwefelsaures Salz.

Die wässerige Chlorzinklösung gebe auf Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung einen rein weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich vollständig wieder lösenden Niederschlag: Calcium-, Eisensalze —; ein Zusatz von Natriumphosphat veranlasse in dieser ammoniakalischen Lösung, selbst nach längerer Zeit, keine krystallinische Abscheidung: Magnesiumsalz.

Ein Gehalt an Eisen lässt sich ferner in der salzsauren, wässerigen Lösung des zu prüfenden Chlorzinks durch Zusatz von Schwefelcyankalium an der eventuell eintretenden Rothfärbung erkennen.

Die wässerige, mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischte Chlorzinklösung (1 : 5) zeige beim Ueberschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zone: Salpetersäure.

Bromzink: $ZnBr^2$, bildet eine zerfliessliche, sublimirbare Masse. Die Darstellung entspricht der des Chlor- und Jodzinks.

Jodzink: ZnJ^2. Fein vertheiltes Zink und Jod vereinigen sich direct zu farblosem, beim Erhitzen in Nadeln sublimirendem Jodzink. Eine wässerige Lösung desselben wird leicht durch Digeriren von überschüssiger Zinkfeile (1 Thl.) mit Jod (3 Thln.) und Wasser (10 Thle.) erhalten. Letztere Lösung dient zur Herstellung des Jodzink-Stärkekleisters. Im Vacuum verdampft, liefert die wässerige Jodzinklösung farblose, hygroskopische, octaëdrische Krystalle, welche sich an der Luft gelbbraun färben. Mit den Jodverbindungen der Alkalimetalle liefert das Jodzink zerfliessliche Doppelsalze.

Jodzink-Stärkekleister. *Liquor Amyli volumetricus Pharm. germ. Ed. II.* 4 g Stärke (*Amylum Marantae*) werden mit 20 g Chlorzink und 100 g Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis zur Lösung der Stärke gekocht, die Flüssigkeit alsdann mit Wasser zum Liter verdünnt, hierauf mit Jodzinklösung (aus 2 g Jod *ex tempore* bereitet, siehe oben) versetzt und schliesslich filtrirt. Farblose, nur wenig opalisirende Flüssigkeit.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Zinks.

Das Zink liefert mit dem Sauerstoff nur eine Verbindung, das Zinkoxyd: ZnO, dem das Zinkhydroxyd: $Zn(OH)^2$, entspricht.

Zinkoxyd: ZnO.

Moleculargewicht: 81.

(In 100 Thln., Zn: 80,25, O: 19,75.)

Geschichtliches. Das Zinkoxyd wurde bereits im Alterthume als weisser Rauch bei der Bearbeitung zinkhaltiger Substanzen beobachtet und als Cadmia oder Pompholix bezeichnet. Die Alchemisten des Mittelalters nannten dasselbe seiner lockeren, wolligen Beschaffenheit wegen *Lana philosophica* oder wegen der Aehnlichkeit mit den Schneeflocken *Nix alba*, woraus dann später die Bezeichnung *Nihilum album* entstanden ist.

Vorkommen. Das Zinkoxyd findet sich, verunreinigt mit Mangan, in der Natur als Rothzinkerz oder Zinkit. Zuweilen setzt es sich auch im krystallisirten Zustande in den Spalten der Zinkdestillationsapparate ab.

Darstellung. Das Zinkoxyd wird entweder durch Verbrennen des metallischen Zinks an der Luft oder durch Glühen von Zinkhydroxyd, von Basisch-Zinkcarbonat oder von Zinknitrat erhalten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Zinkoxyd: Zinkit, oder Rothzinkerz, bildet ebenso wie das in den Zinköfen sich absetzende Zinkoxyd hexagonale Krystalle vom specifischen Gewicht 5,6 bis 6,0. Das durch Verbrennen von Zink oder durch Glühen von Basisch-Zinkcarbonat bereitete Präparat ist ein weisses, unschmelzbares, in der Hitze sich gelb färbendes, amorphes Pulver. Dasselbe ist in Wasser un-

löslich, leicht löslich aber in Säuren. Durch Wasserstoff kann das Zinkoxyd nur sehr schwierig zu Metall reducirt werden, leicht dagegen durch Kohle.

Erhitzt man das amorphe Zinkoxyd im Sauerstoffstrome auf eine sehr hohe Temperatur, so geht es in den krystallisirten Zustand, und zwar ebenfalls in hexagonale Krystalle, über.

An der Luft aufbewahrt, zieht das amorphe Zinkoxyd leicht Kohlensäureanhydrid an. Das reine Zinkoxyd verändert Lackmuspapier durchaus nicht, wenn es in angefeuchtetem Zustande damit in Berührung gebracht wird.

Käufliches Zinkoxyd, Zinkweiss.

Syn.: *Zincum oxydatum venale*, *Zincum oxydatum via sicca paratum*, *Flores zinci*, Zinkblumen.

Darstellung. Erhitzt man das Zink an der Luft zum Glühen, so verbrennt es mit blendender, bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd, welches in lockeren Flocken niederfällt. Will man auf diese Weise Zinkoxyd darstellen, so trägt man in weissglühende Retorten, welche den zur Leuchtgasfabrikation verwendeten sehr ähnlich sind, 1 bis 2 Zinkplatten durch eine vordere Oeffnung ein. Die sich entwickelnden Zinkdämpfe stossen auf einen, etwa auf 300° erwärmten Luftstrom, welcher dieselben sofort zu Zinkoxyd oxydirt und letzteres als lockere Masse in Kammern fortführt. In der Retortennähe fällt ein grauweisses, schweres, aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd bestehendes Pulver: Zinkstaub —, nieder, während in den entfernter belegenen Kammern sich weisses Zinkoxyd als lockeres, fein vertheiltes Pulver absetzt.

Prüfung. Das Zinkweiss, welches sich meist im Handel in sehr grosser Reinheit befindet, sei ein weisses, in 10 Thln. verdünnter Essigsäure (von 30 Proc.) leicht und bei gelindem Erwärmen vollständig lösliches Pulver: metallisches Zink setzt sich als graues Pulver ab. In dieser Lösung entstehe auf Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung ein rein weisser, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder vollständig löslicher Niederschlag. Ammoniumoxalat- und Natriumphosphatlösung verursache in dieser ammoniakalischen Lösung keine Abscheidung: Calcium-, Magnesiumsalze. Fügt man zu dieser ammoniakalischen Lösung ein gleiches Volum gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, so entstehe nur ein rein weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag von Schwefelzink. Ein Blei-, Eisen-, Cadmiumgehalt würde sich durch eine schmutziggraue oder gelbliche Färbung des Niederschlages bemerkbar machen.

Ein Bleigehalt bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. lässt sich nach E. Biltz noch in folgender Weise ermitteln. Die im Verhältnisse von 1 : 10 aus 0,2 g des zu prüfenden Zinkweisses in verdünnter Essigsäure bereitete Lösung werde nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung nicht gelblich getrübt: Jodblei.

Ist das Zinkweiss eisenhaltig, so erleidet die salzsaure Lösung desselben auf Zusatz von Schwefelcyankalium eine Rothfärbung, auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz im Ueberschusse eine Blaufärbung.

Das Zinkweiss dient zur Darstellung anderer Zinkverbindungen, sowie im ausgedehnten Maasse als Malerfarbe.

Reines Zinkoxyd.

Syn.: *Zincum oxydatum purum*, *Zincum oxydatum via humida paratum.*

Darstellung. Eine beliebige Menge trockenen, zerriebenen Basisch-Zinkcarbonats (siehe unten) werde in einem bedeckten Tiegel, unter zeitweiligem Umrühren, so lange schwach geglüht, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Erkalten, beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr bemerken lässt. Nach dem Erkalten werde das Präparat sofort in wohl verschliessbare Gefässe gebracht:

$[2ZnCO^3 + 3Zn(OH)^2]$	=	$5ZnO$	+	$2CO^2$	+	$3H^2O$
Basisch kohlensaures Zink		Zinkoxyd		Kohlensäure-anhydrid		Wasser
(547)		(405)				

10 Thle. Basisch-Zinkcarbonat liefern theoretisch 7,4 Thle. Zinkoxyd:

$$547 : 405 = 10 : x;\ x = 7{,}4.$$

Prüfung. Das reine Zinkoxyd sei ein vollkommen neutrales, zartes, weisses, in der Glühhitze sich gelb färbendes Pulver, welches in Essigsäure von 30 Proc. sich im Verhältnisse von 1 : 10 vollständig und ohne Aufbrausen löse: metallisches Zink und Zinkcarbonat. Die klare essigsaure Lösung werde, wie oben unter Zinkweiss erörtert ist, auf fremde Metalle geprüft.

1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates mit der 10 fachen Menge destillirten Wassers digerirt, liefere ein Filtrat, welches weder durch Salpetersäure enthaltende Silberlösung: Chlorverbindungen —, noch durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, selbst nach längerem Stehen, getrübt werden darf. Ein anderer Theil jenes Filtrates hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand: lösliche Salze.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat: $Zn(OH)^2$, scheidet sich als ein weisser voluminöser Niederschlag ab, wenn man eine Zinksalzlösung mit Natronlauge, unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, versetzt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löslich dagegen in Kali- und Natronlauge, sowie auch in Ammoniak. Aus letzterem Grunde ist bei der Fällung des Zinkhydroxyds ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden. Aus den Lösungen in überschüssigem Alkali kann das Zinkhydroxyd durch Kochen wieder abgeschieden werden. Beim ruhigen Stehen dieser alkalischen Lösungen scheidet es sich bisweilen im krystallisirten Zustande ab.

Die als *Nihilum album*, Weisses Nichts, *Nix alba*, Pompholix zuweilen noch angewendeten Präparate bestehen aus unreinem Zinkoxyd, welches auf trockenem Wege bereitet ist. Dasselbe gilt von *Tutia*, *Tutia praeparata*, *Cadmia fornacum*, Präparaten, welche eine grauweisse Masse bilden, die aus den Spalten und Rissen der Zinköfen herausgekratzt wird.

Verbindungen des Zinks mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Zinksulfit: $ZnSO^3 + 2H^2O$, bildet sich beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem Zinkoxyd fein suspendirt ist. Hierbei löst sich entweder alles auf, oder es scheidet sich bereits Zinksulfit als weisses, schwer lösliches Pulver ab. Das Zinksulfit geht leicht in Zinksulfat über.

Zinksulfat: $ZnSO^4 + 7H^2O$.

Moleculargewicht: 287.

(In 100 Thln., Zn: 22,65, S: 11,15, O: 22,30, H^2O: 43,90 oder ZnO: 28,22, SO^3: 27,88, H^2O: 43,90.)

Syn.: *Zincum sulfuricum*, *Zincum oxydatum sulfuricum*, *Vitriolum album purum*, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Zink, weisser Vitriol, weisser Galizenstein, Zinkvitriol.

Geschichtliches. Das Zinksulfat wurde unter dem Namen weisser Vitriol schon im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Die Darstellung desselben geschah damals in Goslar am Harz durch Auslaugen gerösteter Zinkerze. Die Bestandtheile des Zinkvitriols sind jedoch erst 1735 durch Brandt, welcher denselben durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure bereitete, mit Sicherheit bekannt geworden.

Das Zinksulfat findet sich als secundäres Product auf Zinkblendelagerstätten, und zwar krystallisirt oder krystallinisch, sowie gelöst in den Grubenwässern.

Darstellung. a) Aus Zinkweiss. Behufs Bereitung kleinerer Mengen von Zinksulfat empfiehlt sich die Darstellung desselben aus Zinkweiss. Zu diesem Behufe verdünne man in einem Kolben oder in einer Porcellanschale 5 Thle. reiner Schwefelsäure mit 20 Thln. destillirten Wassers und trage in das erwärmte Gemisch 4 Thle. eisenfreies Zinkweiss (Prüfung auf Eisen siehe oben) ein:

ZnO	+	H^2SO^4	+	xH^2O	=	$(ZnSO^4 + 7H^2O)$	+	xH^2O
Zinkoxyd		Schwefelsäure		Wasser		Zinksulfat		Wasser
(81,0)		(98)				(287)		

Nach geschehener Lösung digerire man die Flüssigkeit, falls das angewendete Zinkweiss Blei oder Cadmium enthielt — Prüfung siehe oben — noch 24 Stunden lang mit etwas eisenfreiem metallischem Zink, um jene Metalle abzuscheiden. Alsdann filtrire man die Lösung, füge noch etwas reine Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu — um die Bildung von basischem Salz zu verhindern — und dampfe die saure Flüssigkeit zur Krystallisation ein. War das Zinkweiss frei von fremden Metallen, wie es bei guten Handelssorten der Fall ist, so kann die schwefelsaure Lösung desselben nach der Filtration und dem schliesslichen Zusatze von etwas freier Schwefelsäure direct zur Krystallisation eingedampft werden.

100 Thle. Zinkweiss liefern theoretisch 354,3 Thle. krystallisirten Zinkvitriol:

$$\underset{(81,0)}{ZnO} : \underset{(287,0)}{(ZnSO^4 + 7H^2O)} = 100 : x;\ x = 354,3.$$

b) Aus metallischem Zink. In einer Porcellanschale oder in einem Topfe verdünne man 3 Thle. englischer Schwefelsäure mit 15 Thln. Wassers und trage in das Gemisch $2^1/_2$ Thle. zerkleinerten Zinks ein. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, erwärme man die Mischung so lange, bis eine Gasentwickelung nicht mehr stattfindet:

$$\underset{\substack{\text{Zink}\\(65,0)}}{Zn} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(98)}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{xH^2O} = \underset{\substack{\text{Zinksulfat}\\(287)}}{(ZnSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} + \underset{\text{Wasser}}{xH^2O}$$

Es ist behufs Abscheidung der dem Zink beigemengten fremden Metalle Sorge zu tragen, dass etwas metallisches Zink im Ueberschusse vorhanden sei. Man wendet daher an Stelle von 2 Thln. Zink besser $2^1/_2$ Thle. an. Die so erhaltene Lösung von Zinksulfat ist nach der Filtration zunächst von dem meist beigemengten Eisenoxydulsulfat zu befreien; die übrigen etwa in dem Zink vorhanden gewesenen fremden Metalle bleiben in Gestalt einer schwammigen, schwarzen Masse ungelöst, sobald metallisches Zink im Ueberschusse vorhanden ist. Um sich von der Anwesenheit des Eisenoxydulsulfats zu überzeugen, versetze man eine Probe der Zinklösung mit etwas frisch aufgelöstem rothem Blutlaugensalz. Ist die Lösung eisenfrei, so entsteht nur ein gelbrother Niederschlag, enthält sie dagegen Eisen, so besitzt der Niederschlag eine blaugrüne Färbung. Im letzteren Falle leite man in die Zinklösung, welche auf etwa 30 Thle. verdünnt ist und sich in einer verschliessbaren Flasche befindet, so viel Chlorgas ein, oder setze derselben so viel frisch bereiteten Chlorwassers zu, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, und überlasse alsdann die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden lang sich selbst. Ist nach Verlauf dieser Zeit der Geruch nach Chlor noch deutlich wahrnehmbar, so kann man sicher sein, dass alles in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist. Man verjage hierauf das überschüssige Chlor durch Erwärmen und füge alsdann zu der wieder erkalteten Flüssigkeit so viel käufliches Zinkoxyd, welches zuvor mit Wasser zu einem homogenen Brei angerieben ist, bis dasselbe nach dem Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Nachdem die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden lang gestanden hat, filtrire man zunächst eine Probe der Lösung ab und prüfe dieselbe mit Schwefelcyankalium- oder gelber Blutlaugensalzlösung auf Eisen. Tritt keine Roth- oder Blaufärbung mehr ein, so filtrire man und dampfe zur Krystallisation ein, nachdem man zuvor zu der klaren Zinklösung noch etwas reine Schwefelsäure zugefügt hat. Tritt indessen noch eine Eisenreaction ein, so muss von Neuem etwas mit Wasser angeriebenes Zinkoxyd zugefügt und damit die Lösung abermals 12 Stunden digerirt werden.

Durch das Chlor wird das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt, welches alsdann durch das überschüssig zugesetzte Zinkoxyd als Eisenhydroxyd abgeschieden wird:

$$\underset{\substack{\text{Eisenoxydul-}\\\text{sulfat}}}{6\,FeSO^4} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl} = \underset{\substack{\text{Eisenoxyd-}\\\text{sulfat}}}{2\,Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6}$$

$$\underset{\substack{\text{Eisenoxyd-}\\\text{sulfat}}}{2\,Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Zinkoxyd}}{9\,ZnO} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H^2O} = \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{3\,Fe^2(OH)^6}$$

$$+ \underset{\text{Zinksulfat}}{6\,ZnSO^4} + \underset{\text{Chlorzink}}{3\,ZnCl^2}$$

Die nach dem Eindampfen und Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Zinksulfat sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen noch mit kleinen Mengen destillirten Wassers so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silberlösung keine oder doch nur noch eine sehr geringe Trübung erleidet. Hierauf trockne man die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Krystallisation erzielt werden, welche in

gleicher Weise wie die erste zu behandeln ist. Die letzten an Chlorzink ziemlich reichen Laugen finden am geeignetsten eine Verwendung zur Darstellung von Basisch-Zinkcarbonat.

10 Thle. metallischen Zinks liefern theoretisch 44,15 Thle. Zinksulfat:

$$\underset{65,0}{Zn} : \underset{287,0}{ZnSO^4 + 7H^2O} = 10 : x; \quad x : 44,15.$$

In praxi wird natürlich, in Anbetracht der Verluste an Chlorzink, beträchtlich weniger an reinem Zinksulfat erhalten werden.

Die Ueberführung des in der rohen Zinkvitriollösung enthaltenen Eisenoxydulsulfats in Eisenoxydsulfat kann mit Vortheil auch durch käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung oder durch käufliches Baryumsuperoxyd bewirkt werden. Zu diesem Zwecke erwärme man die filtrirte, zuvor mit Schwefelsäure sauer gemachte Zinklösung auf 40 bis 50° und füge eine geringe Menge des einen oder des anderen Oxydationsmittels zu, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von wenig verdünnter, frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung keine Blaufärbung mehr erleidet. Das gebildete Eisenoxydsalz ist dann, wie oben erörtert ist, durch Zinkweiss abzuscheiden. Da bei dieser Methode kein Chlorzink gebildet wird, so können die anschiessenden Zinksulfatkrystalle ohne Weiteres bis zur letzten Krystallisation als rein gesammelt werden.

Eigenschaften. Das Zinksulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Lösungen mit 7 Molecülen Krystallwasser: $ZnSO^4 + 7H^2O$, in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, welche isomorph mit den Krystallen des Magnesiumsulfats sind. Bei rascher Krystallisation bildet das Salz kleine Nadeln, welche in ihrem Aeusseren von der im Handel gewöhnlich vorkommenden Form des Bittersalzes nicht zu unterscheiden sind. Beide Salze sind jedoch leicht zu unterscheiden durch die saure Reaction, welche die Lösung des Zinksulfats besitzt, den metallischen Geschmack derselben und die weisse Fällung, welche Schwefelwasserstoffwasser darin hervorruft. Das specifische Gewicht des Zinkvitriols beträgt nahezu 2,0. Die Krystalle des Zinksulfats verwittern schwach an der Luft; im Vacuum und bei 100° verlieren sie 6 Molecüle Wasser. Das siebente Molecül Wasser geht erst über 200° weg. In starker Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt, indem Zinkoxyd zurückbleibt und Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, wenig dagegen in Weingeist, nahezu unlöslich ist dasselbe in absolutem Alkohol.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei:

10°	20°	30°	50°	100°
138,21	161,5	191,0	263,8	653,6 Thle. ($ZnSO^4 + 7H^2O$).

Aus Lösungen, welche über 30° warm sind, scheidet sich das Zinksulfat, ähnlich dem Magnesiumsulfat, mit nur 6 Molecülen Krystallwasser: $ZnSO^4 + 6H^2O$, in monoklinen Krystallen ab. Ein Salz von der Zusammensetzung $ZnSO^4 + H^2O$ scheidet sich in körnigen Krystallen aus der kochend gesättigten Zinksulfatlösung aus. Auch Salze mit 2, $3^1/_2$ und 5 Molecülen Krystallwasser sind bekannt.

Die Lösung des Zinksulfats besitzt saure Reaction. Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich das Zinksulfat zu Doppelsalzen, z. B. $ZnSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$; $ZnSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$; $ZnSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$. Beim Kochen concentrirter Lösungen des Zinksulfats mit metallischem Zink oder mit Zinkoxyd entstehen basische Verbindungen. Aus stark saurer Zinksulfatlösung scheidet sich zuweilen saures Zinksulfat: $ZnSO^4 + H^2SO^4 + 8H^2O$, in monoklinen Krystallen aus, welche schwerer löslich sind als das normale Salz.

Das specifische Gewicht wässeriger Zinksulfatlösung beträgt bei 15° C. nach Gerlach:

Proc. ($ZnSO^4 + 7H^2O$):	5	10	15	20	25	30	40	50
Specifisches Gewicht:	1,028	1,059	1,090	1,123	1,157	1,193	1,270	1,353

Prüfung. Das reine Zinksulfat bilde lockere, farblose Krystalle, welche sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wassers vollständig klar lösen. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde auf Zusatz von Silbernitratlösung und etwas freier Salpetersäure gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt: Chlorzink.

Ammoniumcarbonat erzeuge in der wässerigen Lösung einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder vollständig löslichen Niederschlag: Magnesium-, Calcium-, Eisen-, Bleiverbindungen. Ein Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser veranlasse in dieser ammoniakalischen Lösung einen rein weissen, in Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag. Ein Gehalt an Blei oder Eisen würde sich durch eine schmutzige Farbe des Niederschlages anzeigen. Natriumphosphat verursache in der ammoniakalischen Zinksulfatlösung keine Trübung: Magnesiumsulfat.

Ein Blei- oder Cadmiumgehalt kann in dem zu prüfenden Zinksulfat auch dadurch erkannt werden, dass man die wässerige Lösung (1 : 10), nachdem sie zuvor mit Salzsäure sauer gemacht ist, mit Schwefelwasserstoff sättigt. Reine Zinksulfatlösung erleidet hierbei keine Veränderung; bleihaltige eine Bräunung; Cadmium enthaltende eine gelbe Trübung.

Die Anwesenheit von Eisen giebt sich kund durch eine schwärzliche Färbung, welche die wässerige Lösung (1 : 10) auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und einiger Tropfen Gerbsäurelösung annimmt, sowie durch eine Rothfärbung, bezüglich Blaufärbung, welche eintritt, wenn man die mit etwas Salpetersäure gekochte und wieder erkaltete Lösung (1 : 10) mit einigen Tropfen Schwefelcyankaliumlösung oder einem Ueberschusse von Ferrocyankaliumlösung versetzt.

Alkalisalze. Die Anwesenheit der Alkalisulfate ermittelt man, a) indem man 1 Thl. Zinksulfat mit 3 Thln. Baryumcarbonat verreibt und die Masse einige Zeit mit 10 Thln. Wassers kocht. Das Gemisch liefere alsdann ein Filtrat, welches beim Verdunsten keinen alkalisch reagirenden Rückstand: Alkalicarbonat — hinterlässt:

$$x ZnSO^4 + x BaCO^3 + x H^2O = (x ZnCO^3 + x Zn(OH)^2) + x BaSO^4 + x CO^2$$

Zinksulfat, Baryumcarbonat, Wasser, Basisch-Zinkcarbonat, Baryumsulfat, Kohlensäureanhydrid

$$K^2SO^4 + BaCO^3 = K^2CO^3 + BaSO^4$$

Kaliumsulfat, Baryumcarbonat, Kaliumcarbonat, Baryumsulfat

b) Indem man aus der ammoniakalischen Zinksulfatlösung das Zink durch Schwefelwasserstoff ausfällt, das Filtrat eindampft und den Abdampfungsrückstand glüht; es verbleibe hierbei kein Rückstand.

Mit Natronlauge erwärmt, entwickele das Zinksulfat keinen Geruch nach Ammoniak. Die mit concentrirter Schwefelsäure gemischte Zinksulfatlösung (1 : 5) zeige beim Ueberschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zone: Zinknitrat.

Rohes Zinksulfat, *Zincum sulfuricum crudum*, wird durch Rösten der Zinkblende: ZnS, Auslaugen der hierbei resultirenden Masse mit Wasser und Eindampfen der Lösung gewonnen. Dasselbe ist meist mit Salzen des Eisens, Kupfers, Cadmiums, Calciums, Magnesiums etc. verunreinigt und daher wenig geeignet zur Darstellung von reinem Zinkvitriol.

Anwendung. Das Zinksulfat dient zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung anderer Zinkverbindungen, als Beize in der Kattundruckerei etc.

Zinknitrat: $Zn(NO^3)^2 + 6H^2O$, bildet zerfliessliche Krystalle, welche auch in Alkohol löslich sind. Es wird erhalten durch Lösen von Zinkoxyd in Salpetersäure.

Zinkhypophosphit: $Zn(H^2PO^2)^2 + H^2O$, unterphosphorigsaures Zink, bildet luftbeständige, rhomboëdrische Krystalle; darstellbar durch Verdunsten einer Lösung von Zinkoxyd in unterphosphoriger Säure.

Zinkphosphat, *Zincum phosphoricum*: $Zn^3(PO^4)^2 + 4H^2O$. Das Zinkphosphat wird als weisser, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag durch Zusatz von Natriumphosphatlösung zu einer Lösung von Zinksulfat erhalten:

$$2Na^2HPO^4 + 3ZnSO^4 = Zn^3(PO^4)^2 + 2Na^2SO^4 + H^2SO^4.$$

Zu diesem Behufe werden 10 Thle. $ZnSO^4 + 7H^2O$ in 200 Thln. heissen Wassers gelöst und unter Umrühren in eine heisse Lösung von 13 Thln. $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ in 130 Thln. Wasser gegossen. Der krystallinische Niederschlag wird nach dem Absetzen abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryumlösung im Filtrate kein schwefelsaures Salz mehr anzeigt, und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ammoniumphosphat scheidet aus ammoniakalischer Zinksulfatlösung weisses Zinkammoniumphosphat: $Zn(NH^4)PO^4 + H^2O$, ab.

Zinkarsenit: $Zn(AsO^2)^2$, scheidet sich als weisser, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag aus beim Vermischen von ammoniakalischer Zinksulfat- und Arsenigsäureanhydridlösung. Zinkarsenat: $Zn^3(AsO^4)^2 + 3H^2O$, entsteht als weisser, gallertartiger Niederschlag beim Vermischen von Zinksulfat- und Dreibasisch-Natriumarsenatlösung. Beim Auflösen von Zinkoxyd in wässeriger Arsensäure und Eindampfen der Lösung zum Syrup scheidet sich allmälig das Zinkarsenat: $ZnHAsO^4 + H^2O$, in kleinen Nadeln ab. Ein Basisch-Zinkarsenat: $4ZnO . As^2O^5 . H^2O$, findet sich im Mineralreiche als Adamin in gelben oder violetten, rhombischen Krystallen.

Zinkborat. In Zinksulfatlösung ruft Borax eine weisse Fällung hervor; der Niederschlag wird beim Auswaschen, unter Abgabe von Borsäure, in ein basisches Borat verwandelt.

Zinkcarbonat: $ZnCO^3$.

Moleculargewicht: 125.

(In 100 Thln., Zn: 52,0, C: 9,6, O: 38,4 oder ZnO: 64,80, CO^2: 35,20.)

(Neutrales kohlensaures Zink.)

Das neutrale Zinkcarbonat kommt in der Natur fertig gebildet vor und bildet als solches das Hauptmaterial zur Gewinnung des metallischen Zinks. Als Zinkspath findet es sich krystallisirt in hexagonalen Krystallen vom specifischen Gewicht 4,4, als Galmei in derben Massen. Künstlich wird das neutrale Salz durch Fällung einer Zinksalzlösung in der Kälte mit einer überschüssigen Lösung von saurem Kaliumcarbonat erhalten. Neutrales Kalium- und Natriumcarbonat fällen basisches Salz.

Das als *Lapis calaminaris* früher gebrauchte Präparat besteht aus gemahlenem Galmei.

Basisch-Zinkcarbonat: $[2\,ZnCO^3 + 3\,Zn(OH)^2]$.

(In 100 Thln., ZnO: 74,04, CO^2: 16,09, H^2O: 9,87.)

Syn.: *Zincum hydrico-carbonicum*, *Zincum carbonicum basicum*, basisch-kohlensaures Zink.

Versetzt man eine Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat mit der Lösung eines Zinksalzes, so scheidet sich ein weisser, in Wasser und in einem Ueberschusse der Fällungsmittel nahezu unlöslicher Niederschlag von Basisch-Zinkcarbonat oder vielleicht auch nur ein Gemenge aus neutralem Zinkcarbonat und Zinkhydroxyd ab. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist keine constante, sie schwankt je nach der Temperatur und der Concentration der Lösungen. Meist entspricht dieselbe der Formel $[2\,ZnCO^3 + 3\,Zn(OH)^2]$. Ein Basisch-Zinkcarbonat von der Zusammensetzung $ZnCO^3 + 2\,Zn(OH)^2 + H^2O$ kommt in der Natur als Zinkblüthe fertig gebildet vor.

Darstellung. In einer geräumigen, nur zur Hälfte gefüllten Porcellanschale oder in einem blanken Kessel bringe man eine Lösung von 1 Thl. gereinigten Natriumcarbonats in 10 Thln. Wasser zum Kochen und giesse in dieselbe die aus einer gleichen Menge Zinksulfat in 10 Thln. Wasser bereitete Lösung unter Umrühren in einem dünnen Strahle derartig ein, dass die Flüssigkeit kaum aus dem Kochen kommt. Hat man in dieser Weise alle Zinklösung eingetragen, so muss die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagiren, also etwas Natriumcarbonat im Ueberschusse vorhanden sein. Bei Anwendung gleicher Mengen beider Salze wird dies stets der Fall sein, anderenfalls müsste noch etwas Natriumcarbonatlösung zugesetzt und die Flüssigkeit damit noch einmal aufgekocht werden:

$$\underset{\substack{\text{Zinksulfat}\\(1435)}}{5\,(ZnSO^4 + 7\,H^2O)} + \underset{\substack{\text{Natriumcarbonat}\\(1430)}}{5\,(Na^2CO^3 + 10\,H^2O)} = \underset{\substack{\text{Zinkcarbonat}\\(547)}}{[2\,ZnCO^3 + 3\,Zn(OH)^2]}$$

$$+ \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{sulfat}}}{5\,Na^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}}}{3\,CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{82\,H^2O}$$

Nach beendeter Fällung lasse man den Niederschlag absetzen, trenne die überstehende Flüssigkeit durch Decantation, rühre den Niederschlag von Neuem mit destillirtem Wasser an und koche ihn noch einmal auf. Nach nochmaligem Decantiren sammele man das Basisch-Zinkcarbonat auf einem Colatorium oder auf einem Spitzbeutel und wasche es so lange mit destillirtem Wasser aus, bis im Filtrate durch Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen der Mischung, kein schwefelsaures Salz mehr nachzuweisen ist. Der Niederschlag ist hierauf zu pressen und zu trocknen.

100 Thle. Zinksulfat werden ungefähr 38 Thle. Basisch-Zinkcarbonat liefern:

$$1435 : 547 = 100 : x; \quad x = 38,11.$$

Eigenschaften. Das Basisch-Zinkcarbonat bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser nahezu unlöslich ist. Ammoniakflüssigkeit, Ammoniumcarbonatlösung und verdünnte Säuren lösen dasselbe leicht auf. Auch von Kohlensäure enthaltendem Wasser wird das Basisch-Zinkcarbonat reichlich gelöst. Schon beim schwachen Glühen verliert das Präparat Wasser und Kohlensäureanhydrid und verwandelt sich in Folge dessen in Zinkoxyd.

Die Prüfung des Basisch-Zinkcarbonats, welches zur Darstellung des Zinkoxyds und anderer Zinkpräparate dient, ist entsprechend der des Zinkoxyds zur Ausführung zu bringen.

Schwefelzink: ZnS. Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende in gelben bis braunen, regulären Krystallen, oder in derben, durch einen Gehalt an Schwefeleisen fast schwarz gefärbten Massen. Zink und Schwefel schmelzen nicht zu Schwefelzink zusammen, weil der Schwefel eher verdampft, als er sich mit dem Zink verbinden kann. Dagegen wird es gebildet beim Erhitzen von Zinkfeile und Zinnober, von Zinkoxyd im Schwefeldampf oder im Schwefelwasserstoffgase, sowie von wasserfreiem Zinksulfat mit Schwefel und Kohle. Auf nassem Wege wird das Schwefelzink als ein rein weisser, in verdünnten Mineralsäuren löslicher Niederschlag durch Fällung von Zinkacetat mit Schwefelwasserstoff oder durch Fällung anderer Zinksalze mit Schwefelammonium erhalten. Die von Mineralsäuren sich ableitenden Salze des Zinks werden von Schwefelwasserstoff nur unvollständig gefällt, da das Schwefelzink in den dabei abgespaltenen freien Säuren löslich ist.

Versetzt man eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge von Natriumsulfhydrat, so entsteht ein Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Zinksulfhydrat besteht; fügt man dagegen die doppelte Aequivalentmenge an Natriumsulfhydrat zu, so entsteht kein Niederschlag, sondern es wird nur eine klare oder schwach opalisirende Lösung gebildet, aus der durch Säuren sowohl, als auch durch Aetznatron ein Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher von Zinksulfhydrat abgeschieden wird.

Das künstlich dargestellte Schwefelzink dient als Malerfarbe. Lithopon siehe S. 623.

Phosphorzink: Zn^3P^2, entsteht als graue Masse beim Erhitzen von Zinkfeile im Phosphordampfe. Säuren zersetzen es unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Durch Aufwerfen von Phosphor auf schmelzendes Zink entsteht ebenfalls Phosphorzink von nicht näher bekannter Zusammensetzung. Lässt man Phosphordampf über Zink oder Zinkoxyd streichen, welches zur Rothgluth erhitzt ist, so entsteht neben der Verbindung Zn^3P^2 noch ein anderes Phosphorzink ZnP^2 in gelben oder braunen Krystallnadeln.

Cadmium, Cd.

Atomgewicht 112, Moleculargewicht 112, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Cadmium wurde im Jahre 1817 gleichzeitig von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck im Zinkoxyde entdeckt.

Vorkommen. Das Cadmium findet sich in der Natur als Schwefelcadmium: CdS, in einem sehr seltenen Minerale, dem Greenockit. In grösserer Verbreitung kommt es als ein steter Begleiter des Zinks in den Zinkerzen vor, und zwar sowohl im Galmei, als auch in der Zinkblende. Am reichsten daran ist der schlesische Galmei, welcher bis zu 3 Proc. Cadmium enthält.

Darstellung. Als Material zur Gewinnung des Cadmiums dienen die ersten Producte, welche bei der Zinkdestillation gewonnen werden. Vermöge seines niedrigeren Siedepunktes (Cadmium: 860°, Zink: über 1000°) verflüchtigt sich das Cadmium hierbei zuerst und oxydirt sich grösstentheils in den lufthaltigen Vorlagen zu braunem Cadmiumoxyd. Durch wiederholte Destillation dieses cadmiumreichen Productes mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur lässt sich das Cadmium von dem Zink fast vollständig trennen. Reiner erhält man dasselbe auf nassem Wege. Das cadmiumhaltige Zink wird zu diesem Behufe in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ausgeschiedene gelbe Schwefelcadmium abfiltrirt, ausgewaschen und von Neuem wieder in Säuren gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann das Cadmium durch Ammoniumcarbonat in Gestalt von Cadmiumcarbonat ab (Zink und Kupfer bleiben dabei gelöst), wäscht den Niederschlag aus, trocknet denselben und verwandelt ihn durch Glühen in Cadmiumoxyd, welches schliesslich durch Destillation mit Kohle in metallisches Cadmium übergeführt wird.

Eigenschaften. Das Cadmium ist ein zinnweisses, glänzendes, sehr geschmeidiges Metall vom specifischen Gewicht 8,6 bis 8,7 und dem Schmelzpunkte 315°. Es siedet bei 860°. Das specifische Gewicht des Cadmiumdampfes beträgt 56 ($H = 1$), demnach ist sein Moleculargewicht $= 2 \times 56 = 112$, d. h. gleich dem Atomgewichte desselben. Das Molecül des Cadmiums enthält daher nur ein Atom (vergl. S. 75). An der Luft wird das Metall nur sehr langsam oxydirt und verliert es in Folge dessen nur sehr langsam seinen Glanz. Erhitzt man das Cadmium bei Luftzutritt, so entzündet es sich und verbrennt mit braunem Rauche zu Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Cadmium unter Entwickelung von Wasserstoff auf, leichter wird es noch von Salpetersäure gelöst. Aus seinen Salzlösungen wird das Cadmium durch Zink in glänzenden Schuppen metallisch abgeschieden. In seinen Verbindungen tritt es zweiwerthig auf. Die Salze des Cadmiums sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist, obschon das Cadmiumoxyd eine braune Farbe besitzt. Dieselben sind theils in Wasser löslich, theils lösen sie sich erst auf Zusatz von Säuren. Die in Wasser

löslichen Cadmiumsalze zeigen wie die Zinksalze eine saure Reaction. Auch in der physiologischen Wirkung stellen sich die Cadmiumsalze den Zinkverbindungen zur Seite.

Erkennung. Das Cadmium und die Cadmiumsalze werden zunächst auf trockenem Wege erkannt durch den braunrothen Beschlag, welchen sie, mit Soda gemengt, beim Glühen in der reducirenden Löthrohrflamme auf der Kohle absetzen.

Die Lösungen der Cadmiumsalze charakterisiren sich durch folgende Reactionen: Schwefelwasserstoff fällt sowohl in neutraler, wie auch in stark saurer Lösung gelbes, in Schwefelammonium und in ätzenden Alkalien unlösliches Schwefelcadmium: CdS, — Unterschied vom Schwefelarsen und Schwefelzinn. In concentrirter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) ist das Schwefelcadmium beim Kochen löslich. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weisses Cadmiumhydroxyd: $Cd(OH)^2$, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Ammoniak fällt ebenfalls Cadmiumhydroxyd, letzteres löst sich jedoch in einem Ueberschusse davon wieder auf. Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen weisses Basisch-Cadmiumcarbonat, welches im Ueberschusse der Fällungsmittel nicht löslich ist. Oxalsaure und phosphorsaure Alkalien bewirken weisse, in Salzsäure und in Ammoniak lösliche Niederschläge.

Die quantitative Bestimmung des Cadmiums geschieht in Gestalt von Schwefelcadmium: CdS, welches auf einem gewogenen Filter zu sammeln und zu wägen ist, oder in Gestalt von Cadmiumoxyd: CdO, durch vorsichtiges Glühen von Basisch-Cadmiumcarbonat, welches durch Fällung mit Kaliumcarbonat abzuscheiden ist.

Die Prüfung des Cadmiums erstreckt sich auf den Nachweis der Abwesenheit von Zink, Arsen, Blei, Kupfer nach den Regeln der qualitativen Analyse.

Das metallische Cadmium findet eine beschränkte Anwendung zur Herstellung leicht schmelzbarer Legirungen, sowie amalgamirt mit Quecksilber zum Plombiren der Zähne.

Verbindungen des Cadmiums.

Chlorcadmium: $CdCl^2 + 2H^2O$; Bromcadmium: $CdBr^2 + 4H^2O$; Jodcadmium: CdJ^2, sind farblose, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche, nicht zerfliessliche Salze. Das Chlorcadmium wird entsprechend dem Chlorzink bereitet; das Brom- und Jodcadmium lassen sich durch directes Zusammenbringen von Cadmiummetall mit Brom oder Jod unter Wasser und Eindampfen der erzielten farblosen Lösungen zur Krystallisation darstellen. Im entwässerten Zustande lassen sich die Halogenverbindungen des Cadmiums leicht sublimiren und hierdurch in weisse, perlglänzende Blättchen überführen. Die Halogenverbindungen des Cadmiums bilden mit den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze. Das Jod-

cadmium-Jodkalium: $CdJ^2 + 2KJ + 2H^2O$, findet eine Anwendung als Alkaloidreagenz: 10 Thle. CdJ^2, 20 Thle. KJ, 70 Thle. Wasser.

Das in glänzenden Tafeln krystallisirende Jodcadmium findet auch zu photographischen Zwecken Verwendung.

Cadmiumoxyd: CdO, bildet ein braunes, unschmelzbares, amorphes Pulver. Dasselbe entsteht beim Verbrennen des Cadmiums an der Luft und beim Glühen des kohlensauren und salpetersauren Salzes.

Cadmiumhydroxyd: $Cd(OH)^2$, welches durch Fällung einer Cadmiumsalzlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten wird, bildet ein weisses, amorphes Pulver.

Cadmiumsulfat: $3CdSO^4 + 8H^2O$.

Moleculargewicht: 768.

(In 100 Thln., Cd: 43,75, S: 12,50, O: 25,0, H^2O: 18,75 oder CdO: 50,0, SO^3: 31,25, H^2O: 18,75.)

Syn.: *Cadmium sulfuricum*, schwefelsaures Cadmiumoxyd, schwefelsaures Cadmium.

Darstellung. 10 Thle. zerkleinertes, metallisches Cadmium werden in einer Porcellanschale mit einem Gemische aus 10 Thln. reiner Schwefelsäure und 40 Thln. destillirten Wassers bis zur Lösung erwärmt, dieselbe dann filtrirt und zur Krystallisation eingedampft:

$$Cd + H^2SO^4 = CdSO^4 + 2H.$$

Da jedoch die Lösung des Cadmiums hierbei ziemlich langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, obigem Gemische noch 15 Thle. officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) zuzusetzen, die Lösung alsdann im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand in 2 Thln. heissen Wassers zu lösen.

10 Thle. Cadmium liefern theoretisch 22,85 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Salz:

$$\underset{(336)}{3Cd} : \underset{(768)}{(3CdSO^4 + 8H^2O)} = 10 : x; \quad x = 22,85.$$

Eigenschaften. Das Cadmiumsulfat krystallisirt in grossen, farblosen, in Wasser mit saurer Reaction leicht löslichen Krystallen, welche je nach den Bedingungen, unter denen sie sich abscheiden, einen verschiedenen Krystallwassergehalt: 4 Molecüle, 3 Molecüle, $2^2/_3$ Molecüle, 1 Molecül — besitzen. Die luftbeständigen, monoklinen Krystalle, die durch freiwilliges Verdunsten der gesättigten wässerigen Lösung entstehen, entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel: $3CdSO^4 + 8H^2O$. Beim Eindampfen der Cadmiumsulfatlösung mit überschüssiger Schwefelsäure entsteht ein Salz von der Zusammensetzung $CdSO^4 + H^2O$. Mit den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle liefert das Cadmiumsulfat gut krystallisirende Doppelsalze.

Das Cadmiumsulfat findet als Augenheilmittel Anwendung.

Prüfung. Die mit Salpetersäure sauer gemachte wässerige Lösung des zu prüfenden Cadmiumsulfats liefere bei der Sättigung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag: CdS, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser bei der Digestion mit Ammoniakflüssigkeit an letztere Nichts abgebe. Ein Gehalt an Arsen würde sich durch eine gelbe Trübung anzeigen, welche diese

ammoniakalische Lösung auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erleidet: Schwefelarsen.

Die durch Schwefelwasserstoff von Cadmium befreite Lösung gebe weder auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung: Zinkverbindungen, noch hinterlasse eine Probe derselben beim Eindampfen einen Rückstand: fremde Salze überhaupt.

Das Cadmiumnitrat: $Cd(NO^3)^2 + 4H^2O$, das Cadmiumcarbonat (Alkalicarbonate fällen aus Cadmiumsalzlösungen nahezu neutrales Carbonat) und das Cadmiumphosphat werden wie die entsprechenden Zinkverbindungen, mit welchen sie grosse Aehnlichkeit zeigen, dargestellt.

Schwefelcadmium: CdS, findet sich in der Natur als Greenockit. Künstlich wird es durch Fällung eines Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium als ein schön gelber Niederschlag erhalten, welcher als Malerfarbe (*Jaune brillant*) Verwendung findet. Das Schwefelcadmium ist, wie bereits erwähnt, in Ammoniak-, Ammoniumcarbonat- und Schwefelammoniumlösung unlöslich (vergl. S. 691).

Nickel und Kobalt.

Diese beiden, in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlichen Elemente treten in den meisten und charakterisirtesten ihrer Verbindungen zweiwerthig auf, und schliessen sich eng an die Elemente der Magnesiumgruppe an. Indessen sind auch von beiden Elementen Verbindungen bekannt, in denen dieselben, ähnlich den Elementen der Eisengruppe (s. dort), vierwerthig auftreten. Sie stehen daher gewissermaassen in der Mitte zwischen den Elementen der Magnesiumgruppe und denen der Eisengruppe.

Nickel, Ni.

Atomgewicht 58,7.

Geschichtliches. Das Nickel ist im Jahre 1751 von Cronstedt in dem Kupfernickel: NiAs, entdeckt und von Bergmann 1755 zunächst näher untersucht worden.

Vorkommen. Das Nickel findet sich im gediegenen Zustande in kleiner Menge in den Meteorsteinen (2 bis 8 Proc.), hauptsächlich kommt es jedoch in Verbindung mit Arsen und Schwefel in der Natur vor. So z. B. im Kupfernickel oder Rothnickelkies oder Arsennickel: NiAs; im Weissnickelerz: $NiAs^2$; im Haarkies: NiS; im Nickelglanz oder Gersdorffit: $NiS^2 + NiAs^2$; im Nickelocker oder in der Nickelblüthe: $Ni^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$; im Nickelantimonglanz oder Ullmannit: NiSbS, im Antimonnickel: NiSb, etc. — In der Neuzeit hat der Garnierit (Magnesium-Nickelsilicat), welcher in Neu-Caledonien in reichlicher Menge vorkommt, für die Nickelfabrikation grosse Bedeutung gewonnen. Kleine Mengen von Nickel finden sich auch in einigen Schwefelkiesen, in vielen Eisenerzen, in manchen Silicaten (z. B. im Olivin), sowie in der Atmosphäre der Sonne. Meist ist das Nickel in seinen Verbindungen begleitet von den entsprechenden Verbindungen des Kobalts.

Darstellung. Die nickelhaltigen Erze (hauptsächlich Kupfernickel)[1] werden behufs Gewinnung von metallischem Nickel zunächst wiederholt geröstet, um Arsen und Schwefel möglichst in Gestalt von Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid zu entfernen, und alsdann mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure extrahirt. Aus den auf diese Weise erhaltenen Lösungen entfernt man hierauf das noch vorhandene Arsen und das Eisen, nachdem letzteres durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Zusatz von Chlorkalk in Eisenoxyd verwandelt worden ist, indem man vorsichtig Aetzkalk, Calciumcarbonat oder

---

[1]) Die Darstellung des Nickels aus Garnierit wird noch geheim gehalten.

Natriumcarbonat in kleinen Mengen zusetzt. Die geklärte und nöthigenfalls wieder sauer gemachte Flüssigkeit wird hierauf durch Schwefelwasserstoff von Kupfer, Wismuth etc. befreit, und nach der Trennung des entstandenen Niederschlages durch Filtration, und Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen, schliesslich das Kobalt durch partielle Fällung der Mischung mit Chlorkalklösung abgeschieden. Auf diese Weise wird zunächst alles Kobalt als Kobaltsesquioxyd abgeschieden, während das Nickel, wenn der Zusatz der Chlorkalklösung vorsichtig ausgeführt wurde, bei dieser fractionirten Fällung in Lösung bleibt und aus dem Filtrate durch Kalkmilch oder Sodalösung als Hydroxyd, resp. kohlensaures Salz abgeschieden werden kann. Aus den so gewonnenen Sauerstoffverbindungen werden die Metalle durch Glühen mit Kohle oder mit organischen Substanzen (Klebmitteln) erhalten.

Nach der Entfernung des Eisens und der anderweitig vorhandenen fremden Metalle kann man auch das Kobalt und das Nickel zusammen durch überschüssiges Natriumcarbonat als kohlensaure Salze abscheiden, dieselben abfiltriren, auswaschen und durch Digestion mit Oxalsäure in unlösliche oxalsaure Salze überführen — das noch etwa vorhandene Eisen geht dabei in Lösung. Löst man hierauf den aus oxalsaurem Kobalt und oxalsaurem Nickel bestehenden Niederschlag in Ammoniak auf, und lässt die Lösung an der Luft stehen, so dass das Ammoniak sich langsam verflüchtigen kann, so scheidet sich alles Nickel mit nur sehr wenig Kobalt als oxalsaures Nickelammonium in Gestalt eines blass-grünen Niederschlags ab, während die entsprechende Kobaltverbindung, frei von Nickel, mit purpurrother Farbe in Lösung bleibt. Letztere Lösung wird behufs Abscheidung des Kobalts zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, wobei metallisches Kobalt zurückbleibt.

Auch durch Zusatz von Ammoniumsulfat zu der von Eisen und von fremden Metallen befreiten Nickel-Kobaltlösung, wodurch kobaltfreies Nickelammoniumsulfat auskrystallisirt, wird die Scheidung beider Metalle technisch bewirkt.

Eigenschaften. Das Nickel ist ein stark glänzendes, weisses Metall mit einem Stich ins Gelbliche. Das Metall ist sehr hart, dabei aber auch gleichzeitig sehr dehnbar und schweissbar. Versucht man das Nickel in reinem Zustande zu schmelzen und in Formen zu giessen, so erhält man mehr oder minder poröse und krystallinische Gussstücke, die eine Bearbeitung mit dem Hammer oder ein Auswalzen nicht gestatten. Fügt man jedoch dem geschmolzenen Metalle $^1/_8$ Proc. metallisches Magnesium zu, so wird die Structur der erzielten Gussstücke derartig verändert, dass sie sich in der Hitze mit Leichtigkeit hämmern und walzen lassen. Das Kobalt zeigt hierbei ein gleiches Verhalten. Die auf letztere Weise hergestellten Nickelgussstücke lassen sich nicht nur in die dünnsten Bleche auswalzen und in die feinsten Drahtsorten ausziehen, sondern sich auch in der Weissglühhitze mit Stahl und Eisen zusammenschweissen.

Das Nickel hat ein specifisches Gewicht von nahezu 9,2. Es ist magnetisch. Beim Liegen an der Luft verändert sich das Nickel im reinen Zustande gar nicht, im weniger reinen Zustande nur sehr wenig. Erhitzt, überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht. Das Metall ist sehr schwer schmelzbar. In Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst sich das Nickel langsam unter Entwickelung von Wasserstoff auf, leichter wird es von Salpetersäure gelöst. Die Salze des Nickels zeigen meist eine grüne Färbung. Sie besitzen schwach giftige Wirkung.

Erkennung. Die Nickelsalze liefern mit Soda gemischt und auf der Kohle geglüht leicht ein magnetisches, ductiles Metallpulver. Der Phosphor-

salzperle ertheilen dieselben sowohl in der oxydirenden, als auch in der reducirenden Flamme eine röthliche, beim Erkalten blasser werdende, oft ganz verschwindende Färbung. In der Boraxperle verhalten sich die Nickelsalze in der oxydirenden Flamme wie in der Phosphorsalzperle, in der reducirenden Flamme dagegen trübt sich die Perle und wird grau in Folge der Ausscheidung von reducirtem Nickel.

Neutrale Nickelsalzlösung wird durch Schwefelwasserstoff nur unvollkommen, bei Gegenwart freier Mineralsäuren dagegen gar nicht gefällt. Essigsaures Nickel, ebenso auch die übrigen Nickelsalze bei Gegenwart von essigsaurem Natrium, werden durch Schwefelwasserstoff vollständig als schwarzes Schwefelnickel: NiS, gefällt, namentlich wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt, und wenn in derselben nicht zu viel freie Essigsäure enthalten ist.

Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel: NiS, welches sich in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium in kleiner Menge mit brauner Farbe löst, in verdünnter Salzsäure dagegen in der Kälte fast unlöslich ist. Diese braune Lösung des Schwefelnickels in Schwefelammonium zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, sodass sich das gelöste Schwefelnickel wieder als solches abscheidet.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus den Lösungen der Nickelsalze apfelgrünes Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$, welches unlöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, löslich dagegen in Salmiaklösung ist. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in sauren oder Ammoniaksalze enthaltenden Lösungen keinen Niederschlag, in neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen nur eine unvollkommene, in einem Ueberschusse von Ammoniak mit blauer Farbe wieder lösliche Fällung von apfelgrünem Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$. Salpetrigsaures Kalium erzeugt nur in sehr concentrirten Nickelsalzlösungen einen braunrothen, auf Zusatz von Wasser sich wieder lösenden Niederschlag von salpetrigsaurem Nickeloxydulkalium: $Ni(NO^2)^2 + 4KNO^2$. Bei Gegenwart von Salzen der alkalischen Erdmetalle entstehen jedoch auch in verdünnterer Lösung durch salpetrigsaures Kalium gelbe krystallinische Niederschläge (s. Kobalt).

Cyankalium erzeugt in Nickelsalzlösungen einen gelblich-grünen Niederschlag von Nickelcyanür: $Ni(CN)^2$, welcher in einem Ueberschusse von Cyankalium sich als Cyannickelkalium: $Ni(CN)^2 + 2KCN$, wieder auflöst. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden aus dieser Lösung wieder Nickelcyanür ab (s. Kobalt). Auf Zusatz von etwas Natronlauge und Bromwasser scheidet sich das Nickel allmälig als schwarzes Nickelhydroxyd: $Ni^2(OH)^6$, aus.

Oxalsäure scheidet aus Nickelsalzlösungen allmälig fast alles Nickel als grün-weisses Oxalat ab.

Die quantitative Bestimmung des Nickels geschieht als Metall (durch Glühen im Wasserstoffstrome) oder als Nickeloxydul (durch Eindampfen des Schwefelnickels mit Salpetersäure und vorsichtiges Glühen des Rückstandes).

Anwendung. Das Nickel kommt im Handel meist in kleinen weissen Würfeln — Würfelnickel — vor, welches jedoch nie rein ist, sondern stets noch andere Metalle, wie Kupfer, Kobalt, Eisen etc. in kleiner Menge enthält.

Das Nickel findet hauptsächlich Anwendung zu Legirungen, von denen das Neusilber, Packfong oder Argentan die am längsten bekannte ist. Dasselbe ist eine Legirung von 8 Thln. Kupfer, $3^1/_2$ Thln. Zink und wechselnden Mengen (2, 3, 4 Thln.) Nickel. Als Chinasilber, Perusilber, Alfénide, Christofle, Alpaccasilber, bezeichnet man Neusilberwaaren, welche galvanisch versilbert sind. Die deutschen und belgischen Scheidemünzen bestehen

aus einer Legirung von 75 Thln. Kupfer und 25 Thln. Nickel. Die schweizer Scheidemünzen enthalten ausserdem noch Zink und Silber.

Eine fernere Anwendung findet das Nickel zum Ueberziehen leicht oxydirbarer Metalle, wie z. B. von Eisen, Stahl etc. — Vernickeln. Es geschieht dies entweder auf galvanischem Wege, indem man das Nickel am geeignetsten aus einer Lösung von Nickelammoniumsulfat: $NiSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$, niederschlägt oder durch directes Zusammenschweissen (vgl. oben).

Analyse des Neusilbers. Etwa 1 g Neusilber werde in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ein kleines Volum eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser aufgenommen. In dieser Lösung trenne man Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff (s. S. 675). Das Filtrat vom Schwefelkupfer werde eingedampft, mit Ammoniak schwach alkalisch und dann mit Ameisensäure wieder stark sauer gemacht. Aus dieser Lösung werde dann das Zink durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt und als solches bestimmt (s. S. 675). Das eingedampfte Filtrat vom Schwefelzink werde schliesslich in einer Kochflasche mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf mit Ammoniak schwach alkalisch und unmittelbar danach mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Das auf diese Weise ausgeschiedene Schwefelnickel werde nach dem Auswaschen und Trocknen als Nickeloxydul (s. oben) zur Wägung gebracht.

Verbindungen des Nickels.

Das Nickelchlorür: $NiCl^2 + 6H^2O$, bildet kleine grüne, leicht lösliche monokline Krystalle.

Von Sauerstoffverbindungen des Nickels sind zwei bekannt, das Nickeloxydul: NiO, und das Nickeloxyd oder Nickelsesquioxyd: Ni^2O^3. Ersteres ist grau, letzteres schwarz gefärbt. Von denselben leitet sich je eine Hydroxylverbindung ab, nämlich das apfelgrün gefärbte Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$, und das schwarze Nickelhydroxyd: $Ni^2(OH)^6$.

Das Nickelsulfat: $NiSO^4 + 7H^2O$ (Nickelvitriol), bildet schön smaragdgrüne, rhombische Krystalle, welche isomorph mit dem Zink- und dem Magnesiumsulfat sind. Aus Lösungen, welche über 30° warm sind oder welche freie Schwefelsäure enthalten, krystallisirt das Nickelsulfat mit 6 Mol. Krystallwasser.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Nickelsulfat Doppelsalze, die den Magnesium- und Zinkdoppelsalzen entsprechen.

Nickelnitrat: $Ni(NO^3)^2 + 6H^2O$, bildet zerfliessliche, grüne, säulenförmige Krystalle. Nickelphosphat: $Ni^3(PO^4)^2 + 7H^2O$, und Nickelarsenat: $Ni^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$, bilden apfelgrüne, in Wasser unlösliche Pulver. Nickelcarbonat: $NiCO^3 + 6H^2O$ (durch Abkühlen einer Mischung von Nickelnitrat- und Natriumbicarbonatlösung, die zuvor mit Kohlensäure gesättigt ist, zu erhalten) scheidet sich in kleinen grünen, monoklinen Prismen aus. Alkalicarbonate fällen apfelgrüne, basische Nickelcarbonate.

Schwefelnickel: NiS, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Nickel als metallglänzende Masse erhalten. Aus Nickelsalzlösungen wird es durch Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag (vergl. S. 696) abgeschieden. Nickelpolysulfide sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Phosphornickel: P^2Ni^3, entsteht als spröde, weissgraue Masse, beim Erhitzen von Nickelpulver im Phosphordampf.

Kobalt, Co.

Atomgewicht 58,7 [1]).

Geschichtliches. Schon in sehr früher Zeit wurden kobalthaltige Erze und Producte zum Blaufärben des Glases verwendet, ohne dass man jedoch eine Kenntniss von der Ursache dieser Färbung hatte. Als solche wurde erst im Jahre 1735 das Kobalt vom Bergrath Brandt in Stockholm erkannt.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich fast nur in Gemeinschaft mit dem Nickel in der Natur. In geringer Menge (0,2 bis 1 Proc.) kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Hauptsächlich findet es sich, ähnlich wie das Nickel, in Verbindung mit Arsen, Schwefel und anderen Elementen, so z. B. im Speisskobalt: $CoAs^2$; im Tesseralkies oder Hartkobalterz: $CoAs^3$, im Kobaltkies: Co^3S^4, im schwarzen Erdkobalt oder der Kobaltschwärze: $CoO.2MnO^2 + 4H^2O$, im Glanzkobalt: $CoAs^2 + CoS^2$; in der Kobaltblüthe: $Co^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$, im Kobaltvitriol: $CoSO^4 + 7H^2O$, etc.

Die Darstellung des metallischen Kobalts geschieht aus dem Speisskobalt oder anderen Kobaltmineralen in der unter Nickel besprochenen Weise.

Eigenschaften. Das Kobalt ist ein weisses, glänzendes, einen schwach röthlichen Schein besitzendes Metall, welches das Nickel sowohl an Weisse, als auch im Glanze übertrifft. Dasselbe ist sehr dehnbar und ebenso wie das Nickel magnetisch. Es hat ein specifisches Gewicht von 8,9. Beim starken Erhitzen schmilzt das Kobalt. In compactem Zustande verändert sich das Kobalt an der Luft und im Wasser nicht. An der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Gegen Säuren verhält es sich entsprechend dem Nickel. Die Salze des Kobalts zeigen meist rothe, violette oder blaue Färbung.

Erkennung. Die Kobaltverbindungen werden leicht erkannt durch die intensiv blaue Färbung, welche sie der Phosphorsalz- und Boraxperle sowohl in der oxydirenden, wie auch in der reducirenden Flamme ertheilen. Auf der Kohle mit Natriumcarbonat geglüht, hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle, ungeschmolzene, metallische Massen. Gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelammonium verhalten sich die Kobaltsalze wie die Verbindungen des Nickels. Das Schwefelkobalt ist jedoch in Schwefelammonium unlöslich.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen die Lösungen der Kobaltoxydulsalze als blaue, basische Kobaltoxydulsalze, welche sich beim Kochen in rosenrothes Kobalthydroxydul: $Co(OH)^2$, verwandeln. Beim längeren Stehen an der Luft gehen diese Niederschläge in olivengrünes Hydroxydoxydul über. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in sauren oder Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen nur eine rothe, bald braun werdende Färbung.

Versetzt man die Lösung eines neutralen Kobaltoxydulsalzes mit salpetrigsaurem Kalium im Ueberschusse, und dann mit Essigsäure, so entsteht bei genügender Concentration sofort, in verdünnten Lösungen nach längerem Stehen, ein gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium: $Co^2(NO^2)^6 + 6KNO^2$. Freie Mineralsäuren verhindern die Abscheidung dieses Niederschlages, sie sind daher vor dem Zusatze der Essigsäure

[1]) Nach Zimmermann ist das Atomgewicht des Kobalts 58,74 (O = 15,96) oder 58,89 (O = 16), das Atomgewicht des Nickels 58,56 (O = 15,96) oder 58,705 (O = 16).

durch Neutralisation mit Natronlauge zu entfernen, oder durch Zusatz von essigsaurem Natrium zu binden. In der Phosphorsalzperle verursacht eine Probe dieses Niederschlages eine intensive Blaufärbung.

Cyankalium fällt aus Kobaltoxydulsalzlösungen hellbraunes Kobaltcyanür: $Co(CN)^2$, welches sich in einem Ueberschusse von Cyankalium als Kaliumkobaltcyanür: $Co(CN)^2 + 2\,KCN$, wieder löst. Verdünnte Salzsäure scheidet aus letzterer Lösung wieder Kobaltcyanür ab. Enthält die Lösung des Kobaltsalzes vor dem Zusatze des Cyankaliums freie Säure, so dass etwas Blausäure frei wird, und man kocht dann die überschüssiges Cyankalium enthaltende Lösung so lange, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und von Bromwasser kein Niederschlag mehr ab, sondern alles Kobalt bleibt als Kaliumkobaltcyanid: $Co^2(CN)^6 + 6\,KCN$, gelöst (Unterschied vom Nickel).

Wird eine verdünnte, mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Kobaltlösung mit etwas Natriumhypochloritlösung gekocht, so nimmt die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Roseokobaltchlorid: $Co^2Cl^6 + 10\,NH^3$, eine intensiv rothe Färbung an.

Verbindungen des Kobalts.

Das **Kobaltchlorür**: $CoCl^2$, bildet wasserfreie, kleine, blaue Blättchen, welche sich jedoch an der Luft, in Folge der Aufnahme von Wasser, bald roth färben. Aus Wasser krystallisirt das Kobaltchlorür in schön rothen Krystallen, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten: $CoCl^2 + 6\,H^2O$. Die wässerige Lösung des Kobaltchlorürs wird beim Erhitzen und Eindampfen, sowie auf Zusatz von starker Salzsäure, tiefblau gefärbt, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines wasserärmeren Salzes. Beim Erkalten oder beim Verdünnen derselben mit Wasser färbt sich die blaue Kobaltchlorürlösung wieder roth — **sympathetische Tinte**.

Das **Kobaltoxydul**: CoO, bildet ein grünlichbraunes, das **Kobaltoxyd**: Co^2O^3, ein dunkelbraunes, das **Kobaltoxyduloxyd**: Co^3O^4, ein schwarzes Pulver. Ueber Kobalthydroxydul: $Co(OH)^2$, und Kobalthydroxyd: $Co^2(OH)^6$, siehe oben. Bei längerem Schmelzen der Sauerstoffverbindungen des Kobalts mit Kalihydrat, unter Zutritt der Luft, bilden sich graphitartige Täfelchen von **kobaltsaurem Kalium**. Die Zusammensetzung letzterer Verbindung ist nicht sicher festgestellt.

Das **Nitrat, Sulfat, Phosphat, Arsenat**, die **Carbonate** und **Sulfide** des Kobalts entsprechen in der Zusammensetzung, der Bereitungsweise und den wesentlichsten Eigenschaften den Nickelsalzen.

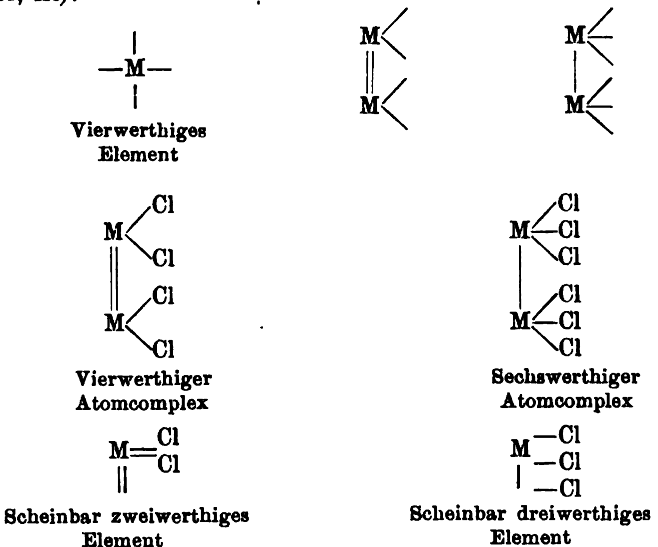
Anwendung. Die Hauptverwendung, welche das Kobalt findet, besteht in der Herstellung des unter dem Namen **Smalte** bekannten blauen Mineralfarbstoffes. Derselbe besteht aus Kaliumkobaltsilicat, welches in den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen von unvollständig gerösteten Kobalterzen — Zaffer genannt — mit Quarz und rohem Kaliumcarbonat erhalten wird. Bei dieser Operation wird das Kobalt fast vollständig von dem gebildeten Kaliumsilicat aufgenommen, damit eine tiefblaue, leicht schmelzbare Glasmasse bildend, während die dasselbe begleitenden Metalle, wie Nickel, Arsen, Wismuth etc. sich als sogenannte **Kobaltspeise** am Boden des Tiegels ansammeln. Das auf diese Weise erzielte blaue Kobaltglas, welches etwa 7 Proc. Kobalt enthält, wird alsdann fein gepulvert und in diesem Zustande als Farbstoff in den Handel

gebracht. Das **Kobaltultramarin** oder das **Thénard'sche Blau** ist eine Kobaltaluminiumverbindung, welche durch Erhitzen von Thonerdehydrat mit Kobaltsalzen, gewöhnlich mit phosphorsaurem Kobaltoxydul entsteht. **Rinmann's Grün** oder **Kobaltgrün** oder **grüner Zinnober** ist eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul, die beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Kobaltsalzen gebildet wird. Zu den Kobaltfarben gehören ferner: **Coeruleum** oder **Coelin** (zinnsaures Kobaltoxydul), **Kobaltviolett** (phosphorsaures Kobaltoxydul) und **Kobaltgelb** (salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kalium).

Ammoniak- und Amidverbindungen des Nickels und Kobalts. Die meisten wasserfreien Nickel- und Kobaltsalze absorbiren trockenes Ammoniak mit grosser Begierde und bilden damit, meist mit 6 Mol. NH^3, eigenthümliche Verbindungen. Aehnliche Körper entstehen beim Auflösen von Kobalt- und Nickelsalzen in concentrirtem wässerigem Ammoniak. Die Lösungen der Nickelammoniaksalze verändern sich an der Luft nicht, wogegen die der Kobaltammoniaksalze Sauerstoff absorbiren und sich in Folge dessen zu neuen, meist sehr schön gefärbten Ammoniakverbindungen umwandeln, in denen das Kobalt als Oxydsalz enthalten ist. Das **Kobaltchlorürammoniak**: $CoCl^2 + 6 NH^3$, geht z. B., je nach den Bedingungen, über in **Roseokobaltchlorid**: $Co^2Cl^6 + 10 NH^3 + 2 H^2O$, **Purpureokobaltchlorid**: $Co^2Cl^6 + 10 NH^3$, und **Luteokobaltchlorid**: $Co^2Cl^6 + 12 NH^3$. Aehnliche Verbindungen liefert auch das Nitrat und das Sulfat des Kobalts.

Gruppe des Eisens.

Die Gruppe des Eisens umfasst vier Elemente: das Eisen: Fe, das Mangan: Mn, das Chrom: Cr, und das Aluminium: Al. Diese Elemente sind vierwerthig, sie treten aber in ihren Verbindungen scheinbar nur bald zwei-, bald dreiwerthig auf, indem in letzteren stets je zwei Atome der betreffenden Elemente vorhanden sind, die bald durch zwei, bald nur durch eine Affinität zusammengehalten werden. In Folge dessen entsteht ein vier-, bezüglich sechswerthiger Atomcomplex, welcher halbirt einem scheinbar zwei- oder dreiwerthigen Elemente entspricht (M = Fe, Mn, Cr, Al):



Das Aluminium enthält in allen seinen Verbindungen nur den sechswerthigen Atomcomplex Al^2, tritt also als Einzelatom nur scheinbar dreiwerthig auf.

Eisen, Fe.

Atomgewicht 56, vierwerthig.

Geschichtliches. Obschon das metallische Eisen bereits den Völkern des Alterthums bekannt war, so war es doch im Vergleiche mit dem Kupfer und dessen Legirungen nur sehr wenig im Gebrauche. Die Verarbeitung von Eisenerzen auf metallisches Eisen und die ausgedehntere Anwendung desselben datirt jedenfalls erst aus einer späteren Zeit.

Vorkommen. Das Eisen findet sich in der Natur in sehr grosser Verbreitung; selten kommt es jedoch gediegen vor, ausserordentlich häufig und in grossen Mengen dagegen in gebundenem Zustande. Von allen Metallen ist das Eisen das in der Natur am weitesten verbreitete. Tellurischen Ursprungs ist das Eisen im gediegenen Zustande bisher nur vereinzelt gefunden worden (in Form von Körnern oder Blättchen im Basalt, in alter Lava, in Eisenkiesknollen). Etwas häufiger und in beträchtlicherer Menge kommt es in den Eisenmeteoriten, begleitet von Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer etc., vor. Letztere enthalten 88 bis 98 Proc. Eisen, wogegen die Steinmeteoriten im Wesentlichen aus Silicaten (Gemengen von Augit, Olivin, Enstatit, Anorthit, Labradorit etc.) bestehen. Die Eisenmeteoriten erreichen bisweilen eine Schwere von 20 000 kg. Nach dem Poliren zeigen dieselben beim Anätzen eigenthümliche Streifungen (Wittmannstätten'sche Figuren). Kosmischen Ursprungs ist auch das feinvertheilte Eisen, welches sich als Staub auf nordischen Schneefeldern etc. ablagert.

In Verbindung mit Sauerstoff findet sich das Eisen als Rotheisenstein: Fe^2O^3 (Eisenoxyd), welcher krystallisirt den Namen Eisenglanz führt; als Brauneisenstein: $Fe^2O^3 + Fe^2(OH)^6$ (Eisenoxyd und Eisenhydroxyd) und als Magneteisenstein: Fe^3O^4 (Eisenoxyduloxyd). In Gestalt von Salzen kommt das Eisen hauptsächlich vor in dem Spatheisenstein: $FeCO^3$ (Eisenoxydulcarbonat); in den Eisensilicaten, welche sich in grösserer oder geringerer Menge in den meisten Gesteinen und in der Ackererde finden; in dem Rasen- oder Wieseneisenstein, welcher neben Eisenhydroxyd Eisenphosphat enthält, sowie noch in einigen anderen selteneren Verbindungen. In grösserer Menge findet sich ferner das Eisen in der Natur in Verbindung mit Schwefel, so z. B. als Schwefel- oder Eisenkies: FeS^2 und als Magnetkies: Fe^7S^8. In Verbindung mit Arsen und mit anderen Metallen bildet das Eisen den Arsenikalkies: $FeAs^2$; den Arsenkies: $FeAs^2 + FeS^2$; den Kupferkies: $Fe^2S^3 + Cu^2S$; das Buntkupfererz: $Fe^2S^3 + 3Cu^2S$; die Fahlerze etc. Auch in der Ackererde, sowie in allen natürlichen Wässern findet sich Eisen in kleinerer oder grösserer Menge.

Auch in der organischen Natur hat das Eisen eine grosse Verbreitung, da dasselbe einen constanten und wichtigen Bestandtheil des

pflanzlichen und thierischen Organismus ausmacht — Chlorophyll, Blutkörperchen.

Darstellung. Die Gewinnung des Eisens geschieht fast ausschliesslich aus oxydischen Erzen durch Sauerstoffentziehung (Reduction) mittelst Kohle



Fig. 147.

bei hoher Temperatur. Die Operation selbst wird hüttenmännisch in den sogenannten Hohöfen (Fig. 147) ausgeführt. Die Hohöfen besitzen eine Höhe von 10 bis 15 m und sind aus feuerfestem Stein aufgeführt. Der Ofen selbst umschliesst einen Hohlraum von der Form eines doppelten Kegels — Schacht —,

dessen weiteste Stelle einen Durchmesser von 4 bis 6 m hat. An seinem unteren Ende ist der Ofen geschlossen. Die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft wird mittelst eines Gebläses *m* (Fig. 147) in den Ofen eingeführt. Bei dem Hohofenbetriebe stellt man zunächst Gusseisen (Eisen, welches Kohlenstoff und Silicium enthält) dar, dem man dann behufs Ueberführung in Schmiedeeisen oder in Stahl auf geeignete Weise Kohlenstoff und Silicium entzieht. Zur Darstellung von Gusseisen werden die Eisenerze zunächst geröstet, um dieselben einestheils aufzulockern, anderentheils um sie von Kohlensäure, Wasser, Schwefel etc. zu befreien. Die Beschickung des Ofens mit den gerösteten Erzen geschieht durch die seitlichen Oeffnungen *A* des Gichtmantels *N*, und zwar in der Weise, dass man abwechselnd Schichten von Kohle (Holzkohle, Steinkohle oder Coaks), Eisenerz und Zuschlag einträgt. Die Natur des sogenannten Zuschlags ist je nach der Natur der zur Verarbeitung kommenden Erze eine verschiedene. Meist besteht derselbe aus Kalk, Flussspath, Quarz, Sand etc. Der Zusatz von sogenanntem Zuschlag bezweckt, mit dem Gestein, welches den Erzen beigemengt ist (Gangart), eine leicht schmelzbare Masse — Schlacke — zu bilden, die einestheils die vorhandenen fremden Körper aufnimmt, anderentheils das geschmolzene Eisen vor Oxydation schützt. Nachdem der Ofen angezündet worden ist, werden in dem Maasse, wie die brennende Masse niedersinkt, durch die obere Oeffnung *A* neue Schichten von Kohle, Erz und Zuschlag eingetragen. Das schliesslich bei dem Hohofenprocesse resultirende Gusseisen sammelt sich in dem unteren Theile des Hohofens — dem Herde *D* — an, und wird von Zeit zu Zeit abgelassen.

Bei den Hohöfen älterer Construction entweichen die bei dem Betriebe gebildeten Gase: G i c h t g a s e (Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Cyan, Wasserstoff etc.), durch die obere, unbedeckte Oeffnung des Ofens: die G i c h t. Die neueren Hohöfen (Fig. 147) sind durch den Gichtmantel *N* und den Trichter *O*, beide aus Eisenplatten gefertigt, geschlossen, so dass die Gichtgase bei *pp'* entweichen und zur Erhitzung der bei *m* einzublasenden Luft, oder zu anderen Zwecken verwendet werden können. Bei den Hohöfen letzterer Construction ist auch häufig das massive Gemäuer *G* durch einen Eisenblechmantel ersetzt und steht letzterer mit dem feuerfesten Mauerwerk *E* frei auf eisernen Säulen, so dass der Theil *CD*, das Gestell und der Herd, unabhängig von dem Schacht erneuert, bezüglich reparirt werden kann.

Der Process, welcher sich bei dem Hohofenbetriebe vollzieht, ist folgender: Das in dem unteren, als dem heissesten Theile des Ofens durch Verbrennung der Kohle erzeugte Kohlensäureanhydrid, wird durch die glühenden Kohlen, über die es seinen Weg nehmen muss, zu Kohlenoxyd reducirt. Das auf diese Weise erzeugte Kohlenoxyd wirkt auf das erhitzte Eisenerz reducirend ein, und zwar derartig, dass unterhalb *B* — der Rast — zunächst s c h w a m m i g e s, r e i n e s, d. h. k o h l e n s t o f f f r e i e s m e t a l l i s c h e s E i s e n gebildet wird. Da jedoch die Temperatur dieses Theiles des Hohofens nicht heiss genug ist, um das zunächst erzeugte reine, schwammige Eisen zum Schmelzen zu bringen, so sinkt dies allmälig mit dem Zuschlage in den untersten, heissesten Theil des Ofens, das Gestell *C*, herab. Hier wird das Eisenmetall durch Aufnahme von Kohlenstoff in leichter schmelzbares Gusseisen verwandelt; gleichzeitig entsteht aus dem Zuschlage und aus der die Erze begleitenden Gangart die Schlacke — ein leicht schmelzbares Calciumaluminiumsilicat —, welche das geschmolzene Eisen bedeckt und dasselbe vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Bei dem Hohofenprocesse wird somit durch das reducirende Kohlenoxyd z u n ä c h s t reines, schwammiges Eisen (Schmiedeeisen) gebildet, welches dann erst in dem untersten, heissesten Theile des Ofens durch Aufnahme von Kohlenstoff in

leicht schmelzbares Kohle- oder Gusseisen verwandelt wird. Gleichzeitig nimmt hierbei das geschmolzene Metall etwas Silicium auf, welches durch Reduction aus der Schlacke gebildet wird. Hat sich auf dem Heerde des Hohofens eine genügende Menge Roheisen angesammelt, so wird dasselbe durch eine seitliche Oeffnung abgelassen und in Sandformen gegossen. Die auf dem Roheisen schwimmende, specifisch leichtere Schlacke fliesst durch eine etwas höher gelegene Oeffnung des Heerdes ab, oder wird durch dieselbe ausgeschöpft.

Ein solcher Hohofen ist meist mehrere Jahre hinter einander im Betriebe.

Gusseisen. Das auf vorstehend beschriebene Weise gewonnene Guss- oder Roheisen ist noch sehr unreines Eisen. Es enthält bis zu 6 Proc. Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils nur mechanisch beigemengt ist, da beim Erkalten des Gusseisens Kohlenstoff in kleinen Blättchen — Graphit — auskrystallisirt. Ausserdem enthält das Roheisen noch wechselnde Mengen von Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen, Mangan etc. Der Farbe nach unterscheidet man weisses und graues Gusseisen. Das weisse Gusseisen enthält den Kohlenstoff fast nur in chemischer Verbindung. Es entsteht durch rasches Erkalten des aus dem Hohofen ausfliessenden Roheisens. Dasselbe hat ein specifisches Gewicht von 7,6 bis 7,7, ist sehr hart und spröde und besitzt ein faseriges Gefüge. Das fast silberweisse, mit besonders grossblättrig-krystallinischem Bruche versehene Gusseisen bezeichnet man als Spiegeleisen. Letztere Art von Gusseisen ist am kohlenstoffreichsten, seine Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel Fe^4C.

Das graue, durch langsames Erkalten gewonnene Gusseisen enthält nur einen kleinen Theil des Kohlenstoffs in chemischer Verbindung, einen bei weitem grösseren dagegen als Graphit in kleinen Blättchen beigemengt, wodurch die graue Farbe desselben bedingt wird. Dasselbe hat ein specifisches Gewicht von 7,0, ist weniger hart und spröde als das weisse Gusseisen, und besitzt einen grauen körnig-krystallinischen Bruch.

Das weisse Gusseisen dient hauptsächlich zur Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl, das graue Gusseisen findet zur Herstellung von Gusswaaren Verwendung.

Um das Gusseisen in Schmiedeeisen zu verwandeln, muss ihm der grösste Theil des Kohlenstoffgehaltes entzogen werden, ebenso sind die anderweitigen Beimengungen (Silicium, Phosphor etc.) daraus zu entfernen. Dies geschieht im Grossen durch einen Oxydationsprocess, den man je nach der Art der Ausführung als Frischprocess oder als Puddlingsprocess bezeichnet.

Der Frischprocess wird auf offenen Heerden — Frischheerden — in der Weise zur Ausführung gebracht, dass man das weisse Roheisen daselbst schmilzt und die geschmolzene Masse einem Luftstrome aussetzt. Hierdurch wird zwar ein Theil des Eisens wieder oxydirt, indessen werden auch gleichzeitig die fremden Beimengungen entfernt, indem der Kohlenstoff in Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, welche entweichen, das Silicium und der Phosphor in Säuren, die sich mit dem Eisenoxyd verbinden — Frischschlacke —

verwandelt wird. Die zuletzt zäh werdende, entkohlte Eisenmasse — die Luppe — wird dann durch Hämmern und Walzen zu Stabeisen geformt.

Der Puddlingsprocess besteht darin, dass man das Roheisen unter Zusatz von Sauerstoffverbindungen des Eisens — Eisenhammerschlag oder Frischschlacken — in Flammenöfen bringt und dasselbe, sobald es geschmolzen ist, mittelst eiserner Krücken durch Umrühren — Puddeln — mit diesen Zusätzen in innige Berührung bringt. Der Sauerstoff des zugesetzten Hammerschlags (Eisenoxyduloxyd) oder der Frischschlacke bewirkt hierbei die Oxydation des Kohlenstoffs, des Siliciums und des Phosphors. In dem Maasse, wie der Kohlenstoffgehalt schwindet, wird das Eisen zäher und schwerer schmelzbar, bis man schliesslich einen nicht mehr flüssigen Klumpen — die Luppe — erhält, den man im glühenden Zustande herausnimmt und durch Hämmern und Walzen von Schlacke befreit, um ihn schliesslich in Stäbe zu formen.

Schmiedeeisen. Das auf die eine oder andere Art bereitete Stab- oder Schmiedeeisen enthält nur noch 0,2 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff und nur Spuren von Silicium und Phosphor. Dasselbe hat eine hellgraue Farbe und ein specifisches Gewicht von 7,7 bis 7,8. Es hat ein faseriges Gefüge, ist sehr zähe und lässt sich in Folge dessen zu feinem Draht ausziehen. Bei Rothgluthhitze erweicht das Schmiedeeisen und lässt sich schweissen, d. h. zwei Stücke lassen sich durch Hämmern so fest vereinigen, als wären sie durch Guss mit einander vereinigt worden. Bei heller Weissgluth schmilzt das Schmiedeeisen.

Ein geringer Phosphorgehalt macht das Schmiedeeisen in der Kälte leicht brüchig — kaltbrüchig —; ein Gehalt an kleinen Mengen von Schwefel veranlasst ein Zerbröckeln des Schmiedeeisens, wenn es rothglühend gehämmert wird — rothbrüchig. Ein Gehalt an Silicium übt auf die Eigenschaften des Eisens einen ähnlichen Einfluss aus, wie der Kohlenstoff; es macht das Eisen härter, schmelzbarer und weniger schweissbar. Enthält das Eisen über 0,4 Proc. Silicium, so wird es mürbe oder faulbrüchig. Ein Gehalt an Mangan mildert die schädliche Wirkung des Siliciums und zum Theil auch anderer Beimengungen.

Je vollkommener das faserige Gefüge und je zackiger der Bruch des Schmiedeeisens ausgebildet ist, um so zäher und in Folge dessen um so werthvoller ist es für die technische Verwendung. Durch lang anhaltende Erschütterungen geht das zähe, faserige Eisen in körnig-krystallinisches, leicht brüchiges Eisen über. Das Brechen von Wagenaxen (welches meistens, namentlich bei Eisenbahnwagen, plötzlich stattfindet) ist hierauf zurückzuführen.

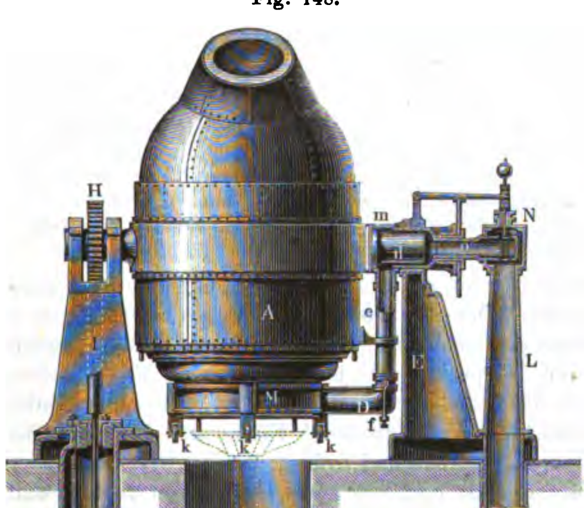
Stahl. Der Stahl steht in seinem Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen dem Gusseisen und dem Schmiedeeisen. Er enthält 0,6 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff. Der Stahl kann daher sowohl aus dem Gusseisen durch Entziehung von Kohlenstoff — Entkohlung —, als auch aus dem Schmiedeeisen, durch Anreicherung mit Kohlenstoff — Kohlung — hergestellt werden.

Aus dem Schmiedeeisen gewinnt man den Stahl dadurch, dass man dasselbe in dünnen Stangen in Kohlenpulver einbettet, und es damit

längere Zeit zur Rothgluth erhitzt. Der Kohlenstoff verbindet sich hierbei mit dem Eisen, und man erhält in Folge dessen ein kohlenstoffreicheres Metall, den sogenannten Cementstahl. Um letzteren jedoch bezüglich des Kohlenstoffgehaltes gleichförmig, homogen, zu machen, wird er entweder öfters umgeschweisst — Gerbstahl —, oder es wird derselbe umgeschmolzen — Gussstahl.

Als Frischstahl und als Puddelstahl bezeichnet man Stahlsorten, welche aus reinem, kohlenstoffreichem, manganhaltigem Roheisen auf Frischheerden oder in Puddelöfen direct dadurch dargestellt werden, dass man dem Roheisen durch Oxydation nur soviel Kohlenstoff entzieht, als zur Stahlbildung erforderlich ist.

Fig. 148.



Bessemer Stahl. Die Hauptmengen des Stahls werden jetzt ıls Gussstahl direct aus Roheisen nach einem Verfahren bereitet, velches nach seinem Entdecker Bessemer als das Bessemer'sche be-:eichnet wird.

Letzteres Verfahren besteht darin, dass durch das geschmolzene, schwefel-ınd phosphorfreie Roheisen, welches sich in einem birnförmigen, schmiede-isernen, mit feuerfestem Thon ausgefütterten, drehbaren Gefässe (Convertor, Bessemerbirne, Fig. 148) befindet, ein starker Luftstrom geblasen wird. Hier-urch werden Kohlenstoff und Silicium nahezu vollständig oxydirt und in Folge essen direct Schmiedeeisen erzeugt. Zu letzterem setzt man dann soviel ge-hmolzenes Spiegeleisen, als erforderlich ist, um das Product auf den Kohlen-offgehalt des Stahls zu bringen, und giesst dann den gebildeten Stahl durch rehung des Convertors aus. Die vollständige Oxydation des Kohlenstoffs, be-iglich die hierdurch bedingte Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen, ird durch Beobachtung der aus dem Convertor aufsteigenden Flamme mittelst

des Spectroskops constatirt. Die Umwandlung ist beendet, sobald die für den Kohlenstoff charakteristischen grünen Linien des Spectrums verschwinden und sich ein continuirliches Spectrum zu bilden beginnt.

Nach dem Verfahren von Gilchrist und Thomas kann auch aus phosphorhaltigem Roheisen direct ein fast phosphorfreier Stahl dargestellt werden, indem man den Convertor innen mit basischem Futter, Kalkstein, dem man Wasserglas als Bindemittel zusetzt, versieht. Die hierbei abfallenden, Basisch-Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2 + CaO$, enthaltenden, sogenannten Thomasschlacken dienen als Düngemittel.

Flammenofen- und Tiegelgussstahl wird durch Einwirkung von reinen oxydischen Eisenerzen auf Roheisen in Tiegeln oder in Flammenöfen (Siemens' Regeneratoröfen) erzeugt. Zu letzteren Stahlsorten gehört der Uchatiusstahl und der Martinstahl, welche durch Zusammenschmelzen von gutem weissem Gusseisen (Holzkohlenroheisen) mit Spatheisenstein und etwas Braunstein, oder mit Rotheisenstein in Tiegeln (Uchatius) oder in Flammenöfen (Martin) gewonnen werden.

Der Hartguss oder Edelguss, welcher zur Herstellung von Geschossen, Panzerplatten etc. dient, soll Härte mit Zähigkeit und Festigkeit verbinden. Zur Herstellung desselben wird Spiegeleisen und Schmiedeeisen in geeigneten Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen und in eiserne Formen gegossen. Durch die rasche Abkühlung nach Aussen resultirt eine Masse mit silberglänzendem, strahligem Bruche, welche nach Innen in weiches, graues, körniges Eisen übergeht. In der Neuzeit wird Stahlguss vielfach durch flüssige Kohlensäure in eisernen Formen gedichtet.

Der Stahl ist von grauweisser Farbe und von feinkörnig-krystallinischem Bruche. Derselbe hat ein specifisches Gewicht von 7,6 bis 7,8. Der Stahl lässt sich schweissen wie das Schmiedeeisen, obschon er bereits bei niederer Temperatur als jenes schmilzt. Vor dem Schmiedeeisen zeichnet sich der Stahl durch eine grössere Härte aus. Kühlt man den Stahl in glühendem Zustande durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, so wird er sehr spröde und so hart, dass er Glas ritzt — Ablöschen des Stahls. Erhitzt man den Stahl hierauf von Neuem und lässt ihn alsdann langsam erkalten, so verliert er seine Sprödigkeit wieder und wird sehr elastisch und geschmeidig — Anlassen des Stahls. Da letztere Eigenschaften besonders hervortreten, wenn man den Stahl stark erhitzt hat, so kann man denselben durch Regulirung der Temperatur leicht von jeder beliebigen Härte und Geschmeidigkeit herstellen. Polirte Stahlflächen überziehen sich bei dem Erhitzen mit einer dünnen Oxydschicht, die nach der Dauer und nach der Stärke des Erhitzens eine verschiedene Farbe besitzt — Anlauffarben des Stahles — und daher gleichzeitig einen Anhalt für den Grad der Elasticität des angelassenen Stahles bilden.

Chemisch reines Eisen. In Pulverform erhält man chemisch reines Eisen, wenn man Eisenoxyd oder Eisenchlorür in einem Strom von trockenem Wasserstoff glüht und dasselbe darin vollständig erkalten lässt. Das metallische Eisen hinterbleibt hierbei als ein schwarzgraues Pulver von so feiner Vertheilung — wenn dasselbe bei nicht zu stark

Hitze reducirt wurde —, dass es pyrophorisch ist; in Folge dessen entzündet es sich nach dem Erkalten an der Luft, und verbrennt daher leicht zu Eisenoxyd. In compacteren Massen wird das reine Eisen erhalten, wenn man reinstes Schmiedeeisen (Clavierdraht) mit etwas Eisenoxyd in einem wohl verschlossenen Tiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzt. Das Eisenoxyd nimmt die kleinen Mengen der Verunreinigungen, welche in dem Schmiedeeisen noch vorhanden sind, auf und man erhält daher ein Korn von reinem geschmolzenem Eisen.

Eigenschaften. Das reine Eisen ist ein fast silberweisses Metall vom specifischen Gewichte 7,84, welches zwar weicher und dehnbarer ist als das Schmiedeeisen, jedoch eine geringere Festigkeit als dieses besitzt. Das reine Eisen schmilzt erst bei den höchsten, durch Glühhitze zu erreichenden Temperaturgraden. Es krystallisirt in Würfeln. An trockener Luft und in luft- und kohlensäurefreiem Wasser erleidet das Eisen keine Veränderung, an feuchter Luft dagegen, besonders in Berührung mit lufthaltigem Wasser, bedeckt es sich sehr bald mit einer braunrothen Schicht von Eisenhydroxyd — es rostet. Erhitzt man das Eisen an der Luft, so überzieht es sich rasch mit einer schwarzen Schicht von Eisenoxyduloxyd, welche bei der Bearbeitung mit dem Hammer sich loslöst — Hammerschlag. Im reinen Sauerstoff verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Wasser über glühendes Eisen geleitet oder wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Es findet dabei eine Zersetzung des Wassers statt, indem der Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet, der Wasserstoff dagegen frei wird.

Das Eisen theilt mit dem Kobalt und dem Nickel die Eigenschaft, von dem Magneten angezogen und in Berührung damit selbst magnetisch zu werden. Das reine Metall, das Schmiedeeisen und das Gusseisen, verlieren den Magnetismus, sobald sie von dem Magneten entfernt werden, der Stahl behält dagegen seine magnetische Kraft längere Zeit.

Verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, auch Essigsäure und viele andere Säuren lösen das Eisen leicht unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Eisensalze. Enthält das Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff, so sind dem Wasserstoffgase Kohlenwasserstoffe beigemengt, welche demselben einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch verleihen. Gewöhnliche Salpetersäure löst das Eisen unter Bildung niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs und Erzeugung von Eisenoxydnitrat. Taucht man jedoch eine Eisenplatte, die sich in Berührung mit einem Platindrahte befindet, in concentrirte Salpetersäure ein, so wird das Eisen nach Entfernung des Platindrahtes von der Salpetersäure nicht mehr angegriffen — passiver Zustand des Eisens. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man das eine Ende eines Eisendrahtes zuvor durch kurzes Erhitzen in der Flamme und allmäliges Erkalten oberflächlich oxydirt, oder wenn diese Oxydation durch

ein- oder zweimaliges Eintauchen des Eisendrahtes in concentrirte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser erzielt wird. Das Passivwerden des Eisens scheint auf der Bildung einer dünnen, schützenden Schicht von Eisenoxyd oder von Eisenoxyduloxyd zu beruhen.

Das Eisen ist, wie bereits oben erörtert, ein vierwerthiges Element, welches jedoch als Einzelatom in seinen Verbindungen scheinbar meist zwei- und dreiwerthig auftritt, indem je zwei Atome Eisen, welche in fast allen Eisenverbindungen als „Doppelatom" enthalten sind, bald durch zwei, bald nur durch eine Affinitätseinheit zusammengehalten werden:



(s. S. 701). Die Verbindungen des Eisens, in denen dasselbe als Einzelatom zweiwerthig auftritt, bezeichnet man als Eisenoxydul- oder als Ferroverbindungen, die dagegen, in denen es als Einzelatom als dreiwerthiges Element fungirt, als Eisenoxyd- oder als Ferriverbindungen. Dass in den Ferriverbindungen thatsächlich zwei Atome Eisen im Molecül vorhanden sind, ergiebt sich aus der specifischen Wärme des Metalles, sowie aus dem specifischen Gewichte des Eisenchloriddampfes, welches bei 440° zu 11,39 ermittelt wurde. Aus letzterer Zahl berechnet sich das Moleculargewicht dieser Verbindung zu $28,9 \times 11,39 = 329$, entsprechend der Formel Fe^2Cl^6 : 325.

Obschon bisher die Moleculargrösse einer Ferroverbindung nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, so ist doch nach den Werthen, welche bei der Bestimmung der Dampfdichte des Eisenchlorürs erzielt wurden, anzunehmen, dass dieselben im Molecül auch wenigstens 2 At. Eisen enthalten. Der Einfachheit halber pflegt man jedoch gewöhnlich die Formeln der Ferroverbindungen zu halbiren, sie also so zu schreiben, als ob sie nur ein Atom des zweiwerthigen Eisens enthielten. Aehnliches gilt von den übrigen Elementen der Eisengruppe. Man schreibt also die Formel des Eisenchlorürs nicht, wie es richtig wäre: Fe^2Cl^4, sondern $FeCl^2$, die des Eisenoxyduls anstatt: Fe^2O^2, nur als FeO, die des Eisenoxydulsulfats anstatt: $Fe^2(SO^4)^2$ nur als $FeSO^4$ etc. Dagegen behält man in der Schreibweise der Eisenoxydsalze oder der Ferriverbindungen, entsprechend der Moleculargrösse derselben, das Doppelatom Eisen (Fe^2) bei. Z. B. Eisenchlorid: Fe^2Cl^6, Eisenoxyd: Fe^2O^3, Eisenoxydsulfat: $Fe^2(SO^4)^3$ etc.

Die Eisenoxydulsalze haben im wasserfreien Zustande eine weisse Farbe, im wasserhaltigen Zustande oder in concentrirten Lösungen sind sie hellgrün oder blaugrün gefärbt. An der Luft erleiden die Eisenoxydulsalze allmälig eine theilweise Oxydation unter Bildung gelber, basischer Oxydsalze. Salpetersäure, Chlor und andere oxydirende Agentien führen die Lösungen der Oxydulsalze leicht und vollständig, namentlich beim Erwärmen, in Oxydsalze über. Letztere besitzen eine gelbe oder braune Farbe.

Erkennung. a) Eisenoxydulsalze oder Ferrosalze.

Schwefelwasserstoff verursacht in Lösungen anorganischer Eisenoxydulsalze keine Fällung, nur Verbindungen, welche sich von schwachen Säuren ableiten, wie z. B. essigsaures Eisen, werden theilweise in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen: FeS, gefällt. Schwefelammonium dagegen fällt die Lösungen aller Eisenoxydulsalze vollständig in Gestalt von schwarzem, in Schwefelammonium unlöslichem, in Salzsäure löslichem Schwefeleisen: FeS.

Kalium-, Natriumhydroxyd, ebenso Ammoniakflüssigkeit, scheiden aus den Eisenoxydulsalzlösungen weisses, schnell schmutziggrün und schliesslich rothbraun werdendes Eisenhydroxydul: $Fe(OH)^2$ ab. Ammoniaksalze beeinträchtigen die Fällung. Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat verhalten sich ähnlich wie jene Fällungsmittel. Ferrocyankalium erzeugt in saurer Eisenoxydulsalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher gewöhnlich jedoch sofort eine blaue Farbe annimmt. Ferricyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen, in Kali- und Natronlauge löslichen Niederschlag von Turnbull's Blau: $Fe^5(CN)^{12}$. Gerbsäurelösung bewirkt in den Lösungen der reinen Eisenoxydulsalze keine Fällung. Enthalten dieselben jedoch eine kleine Menge Eisenoxydsalz, so entsteht eine blauschwarze Färbung von gerbsaurem Eisenoxyd. Schwefelcyankaliumlösung und Salicylsäurelösung färben die Lösung oxydfreier Eisenoxydulsalze nicht. Kaliumpermanganatlösung wird durch dieselben entfärbt.

Die Phosphorsalzperle wird von Eisenoxydulsalzen in der oxydirenden Flamme gelb bis dunkelroth gefärbt, jedoch verliert sich die Färbung wieder beim Erkalten. Eisenoxydsalze zeigen ein gleiches Verhalten.

b) Eisenoxydsalze oder Ferrisalze.

Schwefelwasserstoff reducirt die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel. Die gelbe oder braunrothe Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über. Schwefelammonium fällt schwarzes, schwefelhaltiges Schwefeleisen: FeS.

Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden braunrothes Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, ab.

Versetzt man eine kalte Eisenoxydsalzlösung mit Natriumacetat, so tritt zunächst in Folge der Bildung von Eisenoxydacetat eine tief rothe Färbung ein. Erwärmt man die rothe Lösung zum Kochen, so wird alles Eisen als braunes, basisch essigsaures Salz abgeschieden.

Ferrocyankalium bewirkt in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau: $Fe^7(CN)^{18}$, welches unlöslich in Salzsäure, löslich in Kali- und Natronlauge ist. Ferricyankalium veranlasst nur eine braunrothe Färbung. Schwefelcyankalium

(Rhodankalium) ruft eine tief blutrothe Färbung hervor, in Folge der Bildung von Schwefelcyaneisen: $Fe^2(CNS)^6$. Salicylsäurelösung ruft eine blau-violette Färbung hervor. Kaliumpermanganatlösung wird durch Eisenoxydsalze nicht entfärbt.

Gerbsäurelösung scheidet aus Eisenoxydsalzlösungen blauschwarzes gerbsaures Eisenoxyd ab.

Quantitative Bestimmung. I. Gewichtsanalytisch.

Das Eisen wird am geeignetsten als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Eisen bereits als Oxyd oder als Oxydsalz in der zu bestimmenden Substanz vorhanden, so löse man dieselbe in Wasser oder in Salzsäure auf und fälle die heisse Lösung, nach genügender Verdünnung, mit Ammoniakflüssigkeit im geringen Ueberschusse. Sollte dagegen das Eisen als Metall oder als Oxydulsalz zur Bestimmung gelangen, so ist die salzsaure Lösung desselben zuvor durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Erwärmen mit Chlorwasser oder mit Kaliumchlorat zu oxydiren, und erst dann die Fällung mit Ammoniakflüssigkeit zu bewirken. Der rothbraune Niederschlag von Eisenhydroxyd ist nach dem Absetzen abzufiltriren, mit heissem Wasser auszuwaschen, alsdann zu trocknen und nach dem Verbrennen des Filters in der Platinspirale, anfänglich schwach, schliesslich stark im Tiegel zu glühen. Die Berechnung des zurückbleibenden Eisenoxyds auf Eisen geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(160)}{Fe^2O^3} : \underset{(112)}{2\,Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x.$$

Sind Zucker, Weinsäure und andere organische Stoffe zugegen, welche die Fällung des Eisenhydroxyds durch Ammoniak verhindern, so scheide man das Eisen zunächst durch Schwefelammonium als FeS ab, wasche letzteres mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löse es alsdann in Salzsäure und verfahre wie oben erörtert ist.

Behufs Trennung des Eisens von Mangan empfiehlt es sich, ersteres als Basisch-Ferriacetat abzuscheiden und dieses dann, nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser, durch Glühen in Fe^2O^3 überzuführen. Zu diesem Zwecke neutralisire man die Eisenoxydsalz-Lösung annähernd mit Natriumcarbonat, füge Natriumacetat im Ueberschusse zu, koche einige Zeit, filtrire den Niederschlag ab und wasche ihn aus. Hierauf löse man ihn nochmals in Salzsäure und wiederhole behufs vollständiger Trennung die gleichen Operationen.

II. Maassanalytisch.

Die maassanalytische Bestimmung des Eisens kann mit Hülfe einer Lösung von Kaliumpermanganat oder unter Anwendung einer Lösung von Zinnchlorür deren Wirkungswerthe bekannt sind, leicht ausgeführt werden.

a) Bestimmung durch Kaliumpermanganat (Chamäleon). Ueber die Bereitung der Chamäleonlösung, sowie über die Feststellung ihres Wirkungswerthes s. S. 217 u. 218, sowie unter Kaliumpermanganat. Behufs Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist zunächst das in der sauren Lösung der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz etwa vorhandene Eisenoxydsalz vollständig in Eisenoxydulsalz zu verwandeln. Letzteres geschieht am geeignetsten durch eisenfreies Zink. Zu diesem Behufe bringe man in die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des zu bestimmenden Eisens oder Eisensalzes — Salzsäure ist möglichst zu vermeiden, da bei ungenügender Verdünnung dieselbe einen zersetzenden Einfluss auf die Chamäleonlösung ausübt — etwas eisen-

freies, granulirtes Zink, und digerire damit die Lösung, bis sie farblos geworden ist und bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf weissem Porcellan beim Zusammenbringen mit einem Tropfen concentrirter Rhodankaliumlösung auch nicht die mindeste Rothfärbung mehr erkennen lässt. Hierauf ist die reducirte Eisenlösung mit möglichst luftfreiem Wasser zu verdünnen, nach dem Absetzen von dem unveränderten Zink klar abzugiessen und letzteres noch wiederholt mit Wasser abzuspülen. Die in einem Becherglase von weissem Glase vereinigten Flüssigkeiten, in denen sich jedoch keine Zink- oder Bleiflittern befinden dürfen, sind schliesslich, nach starker Verdünnung mit luftfreiem Wasser, noch mit etwas reiner Schwefelsäure zu versetzen und dann sofort zur Titration zu verwenden. Die Eisenoxydulsalzlösung kann auch bis zu einem bestimmten Volum (etwa zu 500 ccm) aufgefüllt und hiervon nur ein aliquoter Theil (etwa 100 ccm) zur Titration verwendet werden. Von der Chamäleonlösung lasse man aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise so viel zufliessen, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet, sondern die Flüssigkeit schliesslich einen bleibenden Stich ins Rosenrothe annimmt. Letztere Färbung lässt sich leicht erkennen, wenn man durch die Flüssigkeit hindurch gegen einen weissen Untergrund sieht. Der Wirkungswerth der zur Verwendung kommenden Chamäleonlösung ist vor jeder Bestimmung von Neuem festzustellen. Letzteres geschieht, wie S. 217 und 218 erörtert, vermittelst einer, ihrem Gehalte nach bekannten Lösung von Oxalsäure oder einer solchen von oxydfreiem Eisenoxydulsulfat oder von Eisenoxydulammoniumsulfat.

Soll der Eisengehalt eines Eisenerzes mittelst obiger Methode ermittelt werden, so löse man 0,5 bis 1,0 g des höchst fein pulverisirten Minerales durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, in einem Kolben auf, verdampfe alsdann die Lösung, nach Zusatz von etwas reiner concentrirter Schwefelsäure, im Wasserbade, um die Salzsäure möglichst vollständig zu verjagen, und verfahre dann nach genügender Verdünnung, wie oben erörtert ist.

Die schädliche Einwirkung der Salzsäure auf das zur Titration verwendete Kaliumpermanganat wird beseitigt, wenn man der mit Wasser verdünnten Eisenlösung vor der Titration 30 ccm Mangansulfatlösung (1 : 5) zufügt.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Eisens im Eisenmetall siehe auch *Ferrum pulveratum*.

b) Bestimmung durch Zinnchlorürlösung. Bequemer als die Bestimmungsmethode des Eisens mittelst Chamäleonlösung ist in manchen Fällen die, welche auf der Anwendung einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Reductionswerthe beruht. Lässt man nämlich zu einer kochenden Lösung von Eisenchlorid, welche frei ist von oxydirenden Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure etc., Zinnchlorürlösung zufliessen, so wird alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl^2} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl^4}$$

Die Beendigung der Reaction macht sich durch die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Meist pflegt man einen kleinen Ueberschuss an Zinnchlorürlösung zuzufügen und denselben nach dem Erkalten der Mischung durch Jodlösung zu ermitteln:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} + \underset{\text{Jod}}{2\,J} = \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl^4} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2\,HJ}$$

Der Ueberschuss an Zinnchlorürlösung darf jedoch nur sehr gering genommen werden, da die Rücktitration desselben, je nach der Concentration der Lösung, und je nach der Menge der vorhandenen freien Salzsäure zu abweichenden Resultaten führt.

An Probeflüssigkeiten sind hierzu erforderlich:

1) Eine Lösung von 25 g krystallisirten Zinnchlorürs (ungefähr gewogen) in 100 g officineller Salzsäure, dieselbe verdünnt auf 1000 ccm.

2) Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte. Eine solche Lösung wird bereitet, indem man 10,03 g Clavierdraht (entsprechend 10,0 g reinen Eisens) in einer mit Trichter bedeckten Kochflasche vorsichtig in Salzsäure löst, die Lösung durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat oxydirt und dieselbe nach dem völligen Verjagen des freien Chlors (durch längeres Erhitzen) auf 1000 ccm verdünnt. An Stelle des Clavierdrahtes kann man auch 70 g (genau gewogen) zerriebenen und zwischen Fliesspapier gepressten Eisenoxydulammoniumsulfats anwenden, und letzteres nach Zusatz von Salzsäure durch Kaliumchlorat oxydiren.

3) Eine Jodlösung, welche in 1000 ccm ungefähr 5 bis 6 g Jod enthält.

Zunächst ermittelt man das Verhältniss zwischen der Zinnchlorürlösung und der Jodlösung, indem man von ersterer aus eine Bürette 5 ccm in ein Becherglas fliessen lässt, etwas verdünnten Stärkekleister zusetzt und alsdann unter fortwährendem Umschwenken des Gemisches aus einer Gay-Lussac'schen Bürette so viel Jodlösung zutropft, bis eine dauernde Blaufärbung von gebildeter Jodstärke eintritt. Angenommen, es seien hierzu 20 ccm Jodlösung erforderlich, so entsprächen 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung.

Um den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung gegen die ihrem Gehalte nach bekannte Lösung von Eisenchlorid festzustellen, erhitze man in einer Kochflasche 10 ccm der Eisenchloridlösung nach Zusatz von etwas reiner Salzsäure zum Sieden, und lasse hierzu die Zinnchlorürlösung langsam, zuletzt tropfenweise aus einer Bürette so lange zufliessen, bis die beständig kochende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Hierauf lasse man letztere rasch erkalten, füge etwas verdünnten Stärkekleister zu und lasse dann Jodlösung bis zur eintretenden Blaufärbung zutropfen. Nach Abzug des durch die Jodlösung ermittelten Ueberschusses an Zinnchlorürlösung ergiebt sich somit direct das Verhältniss zwischen letzterer und der Eisenlösung resp. des darin enthaltenen Eisens. Angenommen, die Eisenchloridlösung habe 70 g Eisenoxydulammoniumsulfat (nach vorhergegangener Oxydation), entsprechend 10 g metallischen Eisens im Liter enthalten, so enthielten die zur Normirung der Zinnlösung angewendeten 10 ccm derselben 0,100 g metallischen Eisens. Zur Titration seien 13 ccm Zinnchlorürlösung verwendet, und zur Rücktitration des Ueberschusses an Zinnlösung 2 ccm Jodlösung erforderlich gewesen. Da 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen, so sind jene zur Rücktitration gebrauchten 2 ccm Jodlösung gleich 0,5 ccm Zinnchlorürlösung, so dass also 13 — 0,5 = 12,5 ccm der verwendeten Zinnchlorürlösung 10 ccm Eisenchloridlösung oder 0,100 g Eisen, welche darin in Lösung sich befanden, entsprechen.

Da sich die Zinnchlorürlösung leicht verändert, so ist ihr Wirkungswerth vor dem Gebrauche jedesmal in vorstehender Weise festzustellen. Soll nach diesem Verfahren das Eisen in einem Eisenerze oder einer eisenhaltigen Substanz bestimmt werden, so hat man zunächst Sorge zu tragen, dass das Eisen vollständig in Gestalt von Oxydsalz in Lösung gebracht werde. Man löse daher eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden, fein pulverisirten Materials in Salzsäure, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat durch Kochen in einem Kölbchen auf, verjage aus der erzielten Lösung das freie Chlor voll-

ständig durch Erwärmen, und lasse alsdann zu der kochenden Flüssigkeit von der ihrem Wirkungswerthe nach normirten Zinnchlorürlösung langsam soviel zufliessen, bis eine vollständige Entfärbung eingetreten ist. Der geringe Ueberschuss an Zinnlösung ist nach dem raschen Erkalten durch Jodlösung zurückzutitriren, und alsdann in Abzug zu bringen.

Beispiel. Angenommen, man habe 0,58 g eines Eisenerzes gelöst und nach der vollständigen Oxydation alles vorhandenen Eisens 30 ccm Zinnchlorürlösung (12,5 ccm = 0,10 Fe) zufliessen lassen. Zur Rücktitration des Ueberschusses seien 1,5 ccm Jodlösung (4 ccm Jodlösung ≙ 1 ccm Zinnchlorürlösung) erforderlich gewesen. Behufs Berechnung der vorhanden gewesenen Eisenmenge ist zunächst die zur Rücktitration verbrauchte Jodlösung auf Zinnchlorür umzurechnen:

$$4 : 1 = 1{,}5 : x; \quad x = 0{,}375 \text{ ccm Zinnlösung.}$$

0,375 ccm Zinnchlorürlösung sind somit als zu viel zugesetzt von den angewendeten 30 ccm in Abzug zu bringen, so dass mithin zur Reduction des Eisenchlorids nur in Wirklichkeit verbraucht worden sind 30 — 0,375 = 29,625 ccm Zinnchlorürlösung.

Da aber 12,5 ccm Zinnchlorürlösung 0,10 g metallischen Eisens entsprechen, so sind jene 29,625 ccm = 0,2368 g metallischen Eisens:

$$12{,}5 : 0{,}1 = 29{,}625 : x; \; x = 0{,}237 \text{ g},$$

0,58 g des Eisenerzes enthalten somit 0,237 g Eisen, entsprechend 40,86 Proc.

$$0{,}58 : 0{,}237 = 100 : x; \quad x = 40{,}86.$$

Um die häufige Titerstellung der Zinnchlorürlösung zu vermeiden, empfiehlt es sich nach Mohr, eine Vorrichtung zu deren Aufbewahrung zu verwenden, wie sie durch Fig. 66, S. 143, illustrirt wird. Damit die zersetzende Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Zinnchlorür verhindert werde, bedecke man die Lösung mit einer dünnen Schicht (etwa 1 ccm hoch) Petroleum.

c) Bestimmung durch Jodkalium und Natriumthiosulfat. Soll nach dieser Methode das Eisen in einem Eisenerze oder in einer eisenhaltigen Substanz bestimmt werden, so ist das Eisen zunächst vollständig als Eisenoxydsalz, wie vorstehend unter b) erörtert ist, in Lösung zu bringen. Die von freiem Chlor vollständig befreite Lösung werde hierauf, nach dem Erkalten, mit 2 bis 3 g jodsäurefreien Jodkaliums versetzt und das ausgeschiedene Jod, nach einstündigem Stehen in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefässe, mittelst Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt. Da 1 ccm letzterer Lösung 0,0056 g metallischen Eisens entspricht (vergl. *Ferrum oxydat. sacchar. sol.*), so ist die Menge des vorhanden gewesenen Eisens leicht zu berechnen.

Analyse des technisch verwendeten Eisens.

Gesammtkohlenstoff. Das durch Feilen und Pulvern zerkleinerte Eisen wird mit Kupferoxyd gemischt und im Sauerstoffstrome in einem Verbrennungsrohre schwach geglüht. Die gebildete Kohlensäure wird wie bei der Elementaranalyse (s. II. organischen Theil) in einem Liebig'schen Kaliapparat etc. zur Wägung gebracht und aus deren Menge die des Kohlenstoffs berechnet.

Nach Ullgren wird das gepulverte Eisen (2 g) mit überschüssiger Kupfersulfatlösung (10 g in 50 g Wasser) übergossen, nach vollständiger Lösung des Eisens die gebildete Eisenvitriollösung von dem aus Kupfer und sämmtlichem

Kohlenstoff bestehenden Rückstande möglichst durch Decantiren getrennt und letzterer mit möglichst wenig Wasser in einen Kolben gespült (die ganze Flüssigkeitsmenge betrage nicht mehr als 25 ccm). Hierauf mische man 40 ccm concentrirter Schwefelsäure zu und nach dem Erkalten 8 g Chromsäureanhydrid. Durch Erhitzen wird aller Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid verwandelt, und zwar erhitze man anfänglich schwach, schliesslich so stark, dass weisse Dämpfe anfangen aufzusteigen. Der Zersetzungskolben ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen einer Oeffnung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *a*, welches während der Operation geschlossen wird, eingesetzt ist, in dessen anderer Oeffnung sich ein Kugelrohr *b*, welches über der Kugel abwärts gebogen ist, befindet (Fig. 149). Das Kugelrohr steht mit einem U-förmigen, mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind, gefüllten Glasrohre in Verbindung und dieses mit einem grösseren Chlorcalciumrohre. An letzteres schliesst sich ein Liebig'scher Kaliapparat und an diesen ein Röhrchen mit festem Aetzkali (s. Elementaranalyse, II. organischer Theil). Ist die Kohlensäureentwickelung beendet, so wird nach Oeffnung von *a* mittelst eines Aspirators trockene, kohlensäurefreie Luft einige Zeit durch den ganzen Apparat gesogen. Aus der Gewichtszunahme der Kaliapparate lässt sich dann die Menge des Kohlenstoffs leicht berechnen.

Fig. 149.



Graphit oder mechanisch beigemengter Kohlenstoff bleibt zurück beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, gemengt mit Kieselsäure, etwas Eisen und etwas gebunden gewesenem Kohlenstoff. Das Ungelöste werde auf einem Asbestfilter gesammelt, nacheinander mit heissem Wasser, Kalilauge, Alkohol und Aether gewaschen, sodann getrocknet und schliesslich darin der Kohlenstoff, wie oben erörtert ist, bestimmt.

Chemisch gebundener Kohlenstoff ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesammtkohlenstoff und mechanisch beigemengtem Kohlenstoff.

Silicium. Die Lösung des Eisens in Königswasser werde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starker Salzsäure durchfeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser aufgenommen, das Ungelöste abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glührückstand werde hierauf mit Alkalicarbonat geschmolzen und aus der Schmelze die Kieselsäure abgeschieden (s. S. 441). Aus der Menge der Kieselsäure wird die des Siliciums berechnet.

Phosphor. Das Eisen werde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure durchfeuchtet, mit Wasser ausgezogen und in der filtrirten Lösung die gebildete Phosphorsäure mit Molybdänlösung bestimmt (vergl. S. 325).

Schwefel. Das Eisen werde in verdünnter Salzsäure gelöst und das entwickelte Gas durch einen mit salzsäurehaltigem Bromwasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat oder durch ein mit Glasperlen gefülltes Rohr, dessen Inhalt mit salzsäurehaltigem Bromwasser befeuchtet ist, geleitet. Nach beendeter Gasentwickelung wird Luft durch den ganzen Apparat mittelst eines Aspirators gesogen und die gebildete Schwefelsäure in dem Bromwasser durch Chlorbaryum bestimmt.

Mangan. Aus der Lösung des Eisens in Königswasser, welche durch Eindampfen von freier Säure möglichst befreit ist, werde Mangan von Eisen,

wie S. 712 angegeben ist, getrennt. In den genügend eingedampften Filtraten vom Basisch-Ferriacetat werde dann das Mangan bestimmt (s. dort).

Das metallische Eisen findet zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung als Eisenfeile: *Ferrum limatum*, als Eisenpulver: *Ferrum pulveratum*, und als Eisen, welches durch Wasserstoff reducirt worden ist: *Ferrum hydrogenio reductum.*

Eisenfeile.

Syn.: *Ferrum limatum*, *Limatura ferri*, *Limatura martis.*

Als Eisenfeile finden gewöhnlich die Feilspäne der Metallarbeiter Verwendung. Von grösserer Reinheit als jene Feilspäne sind meist die in den Maschinenfabriken abfallenden Eisendrehspäne, welche daher zur Darstellung von Eisensalzen besonders geeignet sind.

Die Prüfung der Eisenfeile erstreckt sich hauptsächlich auf die Auffindung der Verunreinigung durch Messing- oder Kupferspäne, sowie durch Sand oder andere gröbere Beimengungen, welche leicht mit blossem Auge oder mit der Lupe zu erkennen sind.

Nahezu chemisch reines Eisen ist der Clavierdraht.

Eisenpulver.

Syn.: *Ferrum pulveratum*, *Ferrum alcoholisatum*, *Limatura ferri praeparata, Limatura martis praeparata.*

Das Eisenpulver wird fabrikmässig in Tyrol durch Feilen von möglichst reinem Eisen und Pulvern der so erhaltenen Eisenfeile in Stahlmörsern bereitet. Das auf diese Weise erzielte Eisenpulver wird auf Windmühlen gebracht, welche die feinsten Antheile desselben in einen mit Querfächern versehenen Schlot hineinblasen. Das feinste, als *Ferrum pulveratum* verwendete Pulver sammelt sich hierbei in dem entferntesten Fache des Schlotes an, die gröberen, in den näher liegenden Fächern abgelagerten Antheile werden in den Mörser zurückgebracht.

Das auf diese Weise mechanisch auf das Feinste vertheilte Eisen bildet ein schweres, geruch- und geschmackloses, schwach metallglänzendes Pulver von grauer Farbe. Von Wasser wird es in Folge anhaftender Luftblasen nur unvollständig benetzt. Derartiges Eisenpulver enthält ausser kleinen Mengen von Kohlenstoff, meist Spuren von Schwefel, zuweilen auch Spuren von Phosphor und Arsen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit eines solchen Präparates giebt sich zunächst durch die feine Vertheilung, ferner durch folgende Merkmale zu erkennen:

Uebergiesst man in einem Kölbchen etwa 1 g des zu prüfenden Eisenpulvers mit der sechs- bis siebenfachen Menge reiner officineller Salzsäure (von

25 Proc. HCl), welche zuvor mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so werde es bis auf eine sehr geringe Menge Kohle (etwa 1 Proc.) leicht gelöst. Das entweichende Wasserstoffgas besitzt einen unangenehmen Geruch in Folge beigemengter Kohlenwasserstoffe, welche dem Kohlenstoffgehalte des Eisens ihre Entstehung verdanken. Das entwickelte Wasserstoffgas sei jedoch frei von Schwefelwasserstoff, oder enthalte wenigstens nur Spuren davon, färbe mithin einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, welchen man in das sich entwickelnde Wasserstoffgas einsenkt, gar nicht oder doch nur sehr schwach braun — nicht etwa schwarz! Da das Eisenpulver gewöhnlich kleine Mengen von Phosphor, bisweilen auch von Arsen enthält, so ist dem daraus entwickelten Wasserstoffgase etwas Phosphor- und Arsenwasserstoff beigemengt.

Zum Nachweise des Arsens entzünde man das durch verdünnte Salzsäure entwickelte Wasserstoffgas, nachdem alle Luft aus dem Entwickelungskölbchen ausgetrieben ist, und drücke die Flamme mit einer Porcellanschale nieder. Es mache sich hierbei keine Abscheidung von Arsenflecken (vergl. S. 353) bemerkbar.

Blei. Ein Theil der durch Lösen des Eisens in Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlösung werde nach dem Filtriren mit dem vier- bis fünffachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es mache sich weder sofort, noch nach längerem Stehen, eine weisse Trübung oder Fällung von Bleisulfat bemerkbar. Ein anderer Theil der sauren Eisenchlorürlösung zeige beim Ueberschichten mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Zone.

Kupfer, Zink. Ein anderer Theil dieser Eisenchlorürlösung werde durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt und alsdann mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat von dem hierdurch erhaltenen rothbraunen Eisenhydroxydniederschlage zeige weder eine Blaufärbung: Kupfer —, noch werde es auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammoniumlösung irgendwie verändert: Zink und Kupfer.

Zur Bestimmung des Eisengehalts löse man 0,1 bis 0,2 g *Ferrum pulveratum* bei möglichstem Luftabschluss (vergl. S. 720) in 15 bis 30 g verdünnter Schwefelsäure und titrire die erzielte Ferrosulfatlösung mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt (bis zur bleibenden Rosafärbung). Die *Pharm. germ. Ed. II.* verlangt einen Gehalt von wenigstens 99 Proc. Eisen.

Durch Wasserstoff reducirtes Eisen.

Syn.: *Ferrum hydrogenio reductum*, *Ferrum reductum*.

Darstellung. Reines Eisenoxyd wird im getrockneten, fein gepulverten Zustande in dünner Schicht in einem Porcellan- oder in einem Chamotterohre erhitzt und darüber ein Strom sorgfältig gereinigten, trockenen Wasserstoffgases geleitet. Das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas ist zu diesem Behufe mittelst Hindurchleitens durch mehrere, eine nicht zu verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat enthaltende Waschflaschen zunächst von beigemengtem Schwefel-, Arsen-, Phosphor- und Kohlenwasserstoff zu befreien und alsdann mittelst Hindurchleitens durch concentrirte Schwefelsäure noch zu trocknen.

Bei 270° bis 280° wirkt das Wasserstoffgas noch nicht reducirend auf das Eisenoxyd ein, bei 280° bis 300° wird letzteres in Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, verwandelt, welches dann gegen 400° allmälig, schneller

bei noch höherer Temperatur, zu Metall reducirt wird. Wird die Reduction des Eisens bei niedriger Temperatur ausgeführt, so besitzt dasselbe pyrophorische Eigenschaften, d. h. es verglimmt an der Luft zu Oxyd. Gelangt jedoch die Reduction des Eisenoxyds bei schwacher Rothgluth zur Ausführung und lässt man das reducirte Metall im Wasserstoffstrome erkalten, so verliert dasselbe diese Eigenschaft. Durch allzu starkes Erhitzen verliert das reducirte Eisen seine feine Vertheilung, indem es in einen dichteren Zustand übergeht.

Eigenschaften. Das durch Wasserstoff reducirte Eisen ist im oxydfreien Zustande ein sehr feines, mattgraues, geruch- und geschmackloses Pulver. Ein Gehalt an Eisenoxyduloxyd verleiht demselben eine mehr oder minder schwarzgraue Farbe. An der Luft erhitzt, verglimmt das reducirte Eisen zu Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, mit noch grösserer Leichtigkeit als das gepulverte Eisen.

Prüfung. Das reducirte Eisen besitze eine graue Farbe; ein schwarzgraues oder schwarz gefärbtes Präparat werde verworfen. In verdünnter Salzsäure (siehe *Ferrum pulveratum*) löse es sich unter Entwickelung von geruchlosem Wasserstoffgas leicht und vollständig auf — ein unangenehmer Geruch weist auf einen Gehalt an Kohlenstoff hin. Das entwickelte Wasserstoffgas verändere einen mit Bleiacetatlösung befeuchteten Papierstreifen nicht: Schwefel —, ebenso färbe es ein mit Silbernitratlösung (1:1) benetztes Papier erst nach einigen Minuten schwach gelb oder bräunlich: Phosphor, Arsen —. Entzündet, rufe das entwickelte Wasserstoffgas auf einer in die Flamme gehaltenen Porcellanschale keine Arsenflecken hervor (vergl. S. 353).

Die Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink ist in gleicher Weise wie die des Eisenpulvers (s. oben) zu bewirken.

Eisenoxyduloxyd. Da in dem reducirten Eisen des Handels sich stets ein grösserer oder geringerer Gehalt an Eisenoxyduloxyd findet — die *Pharm. germ. Ed. II.* gestattet 10 Proc. davon —, so ist es erforderlich, die Menge desselben festzustellen. Es kann dies in nachstehender Weise geschehen:

1) 1 g des zu prüfenden Eisens werde in einer mit Glasstopfen zu verschliessenden Flasche mit 100 g Wasser, welches 3 g Brom und 2 g Bromkalium enthält, eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht. Ist das Eisen frei von Eisenoxyduloxyd, so erfolgt eine vollständige Lösung desselben in Gestalt von Eisenbromür: $FeBr^2$; enthält das Eisen dagegen Eisenoxyduloxyd, so bleibt letzteres ungelöst und kann nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser auf einem gewogenen Filter (s. S. 238) gesammelt und nach dem sorgfältigen Auswaschen mit verdünntem Alkohol getrocknet und gewogen werden.

2) 1 g des zu prüfenden Eisens werde mit 25 g einer Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,3 in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche übergossen und die Mischung $1/2$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur, unter zeitweiligem Umschütteln, sich selbst überlassen. Reines reducirtes Eisen löst sich hierbei vollständig auf:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{3\,FeCl^2}$$

wogegen das beigemengte Eisenoxyduloxyd ungelöst bleibt und nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, wie oben erörtert, zur Wägung gebracht werden kann.

Das von dem Bromwasser oder von dem Eisenchlorid nicht Gelöste löse sich vollständig in Salzsäure auf — fremde Beimengungen.

3) Nach der *Pharm. germ. Ed. II.* sollen 0,3 g *Ferrum reductum* mit 50 g Quecksilberchloridlösung (1 : 19) in einem 100 ccm-Kolben unter zeitweiligem Umschwenken eine Stunde lang bei Luftabschluss im Wasserbade digerirt, die Mischung alsdann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 ccm verdünnt und nach dem Mischen zum Absetzen bei Seite gestellt werden. Von der klaren Flüssigkeit sind hierauf mittelst einer Pipette 25 ccm abzumessen und diese mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt zu titriren (vergl. S. 712). Der zur Auflösung dienende Kolben werde mit einem Stopfen verschlossen, in welchen ein kurzes Stück Glasrohr eingesetzt ist, auf dem ein 5 cm langes Stück Kautschukschlauch sitzt, welches oben durch ein Stückchen Glasstab verschlossen, seitlich aber mit einem Schlitz versehen ist (Bunsen'sches Ventil). Diese einfache Vorrichtung gestattet das Entweichen der Luft aus dem Kolben, hindert dagegen den unbeschränkten Zutritt derselben von aussen. Durch das Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung wird nur das Eisen, nicht dagegen das Eisenoxyduloxyd gelöst:

$$Fe + 2\,HgCl^2 = FeCl^2 + Hg^2Cl^2.$$

Die abgemessenen 25 ccm der gebildeten Eisenchlorürlösung sind vor der Titration mit Kaliumpermanganat mit Wasser stark zu verdünnen und mit etwas verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Cyankalium. Zur Verfälschung des durch Wasserstoff reducirten Eisens soll das als Nebenproduct bei der Darstellung von Liebig'schem Cyankalium (s. dort) gewonnene fein vertheilte Eisen zuweilen benutzt werden. Ein derartiges Präparat wird sich jedoch in Salzsäure stets unter Abscheidung von Kohle und unter Entwickelung übelriechenden Wasserstoffgases — Kohlenwasserstoffe — lösen und sich schon hierdurch als unvorschriftsmässig kennzeichnen. Wird man durch diese Erscheinungen zu der Vermuthung geführt, dass ein derartiges Präparat vorliegt, so ist eine Prüfung desselben auf Cyankalium nicht zu unterlassen. Zu letzterem Behufe schüttele man einige Gramm des zu prüfenden Eisens mit verdünnter Kalilauge, filtrire, setze zu dem Filtrate etwas Eisenoxydul- und etwas Eisenoxydsalzlösung und säuere die Mischung, nachdem man sie einige Zeit gelinde erwärmt hat, mit Salzsäure an. Ist Cyankalium vorhanden, so entsteht hierbei eine blaugrüne oder blaue Färbung von gebildetem Berlinerblau und allmälig ein gleich gefärbter Niederschlag (vergl. S. 253).

Verbindungen des Eisens.

a) Haloidverbindungen.

Das Eisen verbindet sich mit dem Chlor in zwei Verhältnissen. Diese sind:

$FeCl^2$: Eisenchlorür,
Fe^2Cl^6: Eisenchlorid.

Eisenchlorür: $FeCl^2$.

(In 100 Thln., Fe: 44,09, Cl: 55,91.)

(Ferrochlorid.)

Geschichtliches. Im unreinen Zustande scheint das Eisenchlorür schon den älteren Chemikern bekannt gewesen zu sein. Rein dargestellt und analysirt ist das krystallisirte Eisenchlorür zuerst im Jahre 1834 von Bonsdorff.

Das Eisenchlorür wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen oder durch Einwirkung von Wasserstoff auf erhitztes, wasserfreies Eisenchlorid. Wasserfrei bildet das Eisenchlorür eine weisse, bei Rothgluth schmelzende und bei noch höherer Temperatur in sechsseitigen, talkartig sich anfühlenden Blättchen sublimirende Masse. In Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Das specifische Gewicht des wasserfreien Eisenchlorürs beträgt 2,528. Bei Aufbewahrung an der Luft zerfliesst dasselbe und erleidet gleichzeitig eine theilweise Oxydation. Die bei der Bestimmung der Dampfdichte ermittelten Werthe weisen darauf hin, dass dem Eisenchlorür die Formel Fe^2Cl^4 zukommt. Das wasserfreie Eisenchlorür absorbirt begierig Ammoniak und schwillt hierdurch zu einem weissen Pulver: $FeCl^2 + 6 NH^3$, auf.

Dampft man eine Lösung des wasserfreien Salzes in Wasser, oder eine Lösung von Eisen in Salzsäure bei möglichstem Abschluss der Luft ein, so scheiden sich beim Erkalten der gesättigten Lösung hellgrüne, durchsichtige, an der Luft zerfliessende, monokline Krystalle von der Formel $FeCl^2 + 4 H^2O$ ab. Sowohl die wässerige Lösung des Eisenchlorürs, als auch das krystallisirte Salz, erleiden an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff leicht eine Veränderung, unter Bildung eines basischen Salzes.

Das Eisenchlorür findet eine arzneiliche Anwendung als wasserhaltiges Salz — *Ferrum chloratum siccum* — und als wässerige Lösung — *Liquor ferri chlorati*.

Officinelles Eisenchlorür.

Syn.: *Ferrum chloratum*, *Ferrum chloratum siccum*, *Ferrum chloratum oxydulatum*, *Ferrum muriaticum*.

Darstellung. In einen geräumigen Kolben giesse man 520 Thle. reiner officineller Salzsäure (von 25 Proc. HCl) und setze nach und nach 110 Thle. zerkleinertes Eisen — Eisendrehspäne, Eisenfeile, schmiedeeiserne Nägel etc. — zu. Hat die Entwickelung von Wasserstoff in der Kälte nachgelassen, so erwärme man den Kolben noch einige Zeit im Wasserbade, bis sich keine Einwirkung der Säure auf das Eisen mehr bemerkbar macht:

Fe	+	$2\,HCl$	=	$FeCl^2$	+	$2\,H$
Eisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Wasserstoff
(56)		(73 = 292 von 25 Proc.)		(127)		

Die auf diese Weise gewonnene blassgrüne Lösung ist hierauf durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter möglichst schnell in eine Porcellanschale zu filtriren, der Rückstand im Kolben und im Filter mit etwas heissem Wasser abzuspülen und die gesammte Lösung auf freiem Feuer oder auf einem Drahtnetz zunächst schnell bis zur Salzhaut einzudampfen. Hierauf füge man noch 1 bis 2 g reiner Salzsäure zu und setze sodann das Eindampfen unter stetem Umrühren so lange fort, bis die zurückbleibende Salzmasse die Consistenz eines dicken Breies angenommen hat und eine herausgenommene Probe derselben beim Aufstreichen auf eine kalte Glas- oder Porcellanplatte alsbald zu einer harten Masse erstarrt. Ist dieser Punkt erreicht, so lasse man die Masse gut bedeckt nahezu erkalten, löse sie von der Schale los, zerstosse sie in kleinere Stücke und bringe sie in gut verschliessbare, vollkommen trockene Gefässe.

Da nach obiger Gleichung 56 Thle. Eisen 127 Thle wasserfreies Eisenchlorür liefern, so müssten die angewendeten 110 Thle. Eisen der Theorie nach 249,4 Thle. wasserfreien Salzes liefern, entsprechend 310 Thln. eines Präparates von 20 Proc. Wassergehalt:

$$56 : 127 = 110 : x; \quad x = 249{,}4.$$
$$80 : 100 = 249{,}4 : x; \quad x = 311{,}7.$$

In praxi beträgt die Ausbeute etwas weniger, weil die nach obiger Vorschrift anzuwendende Salzsäuremenge nicht alles Eisen zu lösen vermag. Ein kleiner Ueberschuss an Eisen ist behufs Erzielung eines reinen, oxydfreien Präparates erforderlich.

Eigenschaften. Das auf obige Weise gewonnene Eisenchlorür ist ein blassgrünliches, krystallinisches Pulver, welches etwa 80 Proc. wasserfreien Eisenchlorürs und 20 Proc. Wasser enthält. In Wasser und Alkohol ist das officinelle Eisenchlorür leicht löslich. Diese Lösungen sind jedoch durch etwas Eisenoxychlorid, welches auch in dem frisch bereiteten Präparate stets in kleinerer oder grösserer Menge enthalten ist, getrübt. Ein Zusatz von Salzsäure klärt die Lösungen. In Aether ist das Eisenchlorür unlöslich. An feuchter Luft geht das Eisenchlorür allmälig in braunes, in Wasser fast unlösliches Eisenoxychlorid über:

$$6\,FeCl^2 + 3\,O + 3\,H^2O = [2\,Fe^2Cl^6 + Fe^2(OH)^6].$$

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates kennzeichnet sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene Löslichkeit in gleichviel Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind. Die so erhaltene Lösung sei von grüner Farbe und zeige nach der Verdünnung mit einer gleichen Menge Wasser das unter *Liquor ferri chlorati* angegebene Verhalten.

Liquor ferri chlorati.

Syn.: *Ferrum chloratum solutum, Liquor ferri muriatici oxydulati,* flüssiges Eisenchlorür, flüssiges Ferrochlorid.

Darstellung. Die aus 110 Thln. Eisen und 520 Thln. reiner officineller Salzsäure (25 Proc. HCl), wie oben erörtert, bereitete Eisenchlorürlösung werde

durch ein Filter, welches mit einem Theile officineller Salzsäure durchfeuchtet ist, filtrirt und alsdann mit soviel Wasser versetzt, dass das Gewicht der Gesammtflüssigkeit 1000 Thle. beträgt.

Eigenschaften. Die officinelle Eisenchlorürlösung ist im frisch bereiteten Zustande eine blassgrüne, schwach sauer reagirende Flüssigkeit, deren Farbe bei längerer Aufbewahrung in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxychlorid (vergl. S. 722) in Grün übergeht. Die officinelle Eisenchlorürlösung enthält nahezu 10 Proc. Eisen oder 22,68 Proc. wasserfreien Eisenchlorürs, entsprechend einem specifischen Gewichte von 1,226 bis 1,230. Die Aufbewahrung der Eisenchlorürlösung geschieht am geeignetsten in kleinen, wohl verschlossenen Gefässen, welche man der reducirenden Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, um auf diese Weise das Eisenchlorür vor Oxydation zu schützen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der officinellen Eisenchlorürlösung ergiebt sich zunächst durch die blassgrüne oder grüne — nicht gelbgrüne — Farbe und durch das richtige specifische Gewicht derselben.

Durch Vermischen mit der dreifachen Menge Alkohol erleide die Eisenchlorürlösung keine Trübung: basisches Salz, sowie andere in Alkohol unlösliche Salze.

Mit dem zwei- bis dreifachen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, erleide der *Liquor ferri chlorati* nur eine sehr geringe weissliche Trübung in Folge einer Ausscheidung von Schwefel. Ein grösserer Gehalt an Eisenchlorid würde sich durch eine starke Ausscheidung von Schwefel zu erkennen geben, ein Gehalt an Kupfer oder Blei durch eine Braunfärbung der Mischung.

Ein Zusatz von Chlorbaryumlösung veranlasse in der im Verhältnisse von 1 : 10 verdünnten Eisenlösung, selbst bei längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Salz.

Kupfer, Zink. 1 bis 2 g des *Liquor ferri chlorati* werden mit Salpetersäure oxydirt und alsdann mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt. Die von dem Eisenhydroxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sei farblos und erleide durch Schwefelammoniumzusatz keine Veränderung. Auch durch einen Zusatz von Natriumphosphat werde jenes ammoniakalische Filtrat, auch bei längerem Stehen, nicht getrübt: alkalische Erd-, Magnesiumverbindungen.

Tinctura ferri chlorati. Unter diesem Namen ist eine alkoholische Eisenchlorürlösung im Gebrauche. Dieselbe wird bereitet durch Auflösen von 25 Thln. frisch bereiteten Eisenchlorürs in 225 Thln. Weingeist, dem 1 Thl. officinelle Salzsäure zugefügt ist. Nach der Filtration werde die klare Lösung in wohl verschlossenen Gefässen im Sonnenlichte aufbewahrt.

Eisenchlorid: Fe^2Cl^6.

Moleculargewicht: 325.

(In 100 Thln., Fe: 34,46, Cl: 65,54.)

(Ferrichlorid.)

Geschichtliches. Das Eisenchlorid scheint schon von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu sein. Später lehrte es

Glauber, 1648, gemischt mit Eisenchlorür als *Oleum martis* oder *Oleum martis per deliquium*, durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen der hierbei erzielten Lösung, bereiten.

a) Wasserfreies Eisenchlorid, *Ferrum sesquichloratum sublimatum*, Eisenblumen, Eisensublimat.

Das wasserfreie Eisenchlorid, welches sich bisweilen in Kratern von Vulcanen in geringer Menge findet, wird erhalten durch Ueberleiten von Chlor über mässig erhitztes Eisen oder über wasserfreies Eisenchlorür. Auch durch Abdampfen der wässerigen Eisenchloridlösung zur Trockne und gelindes Glühen des trockenen Rückstandes in einem lose verschlossenen Kolben oder in einer Retorte, lässt sich das wasserfreie Eisenchlorid in Gestalt von sublimirten Blättchen gewinnen.

Zur Darstellung des wasserfreien Eisenchlorids erhitze man Eisendraht in einem, mit tubulirter Vorlage versehenen schwer schmelzbaren Glasrohre oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte bis nahe zum Glühen und leite einen langsamen Strom trockenen Chlorgases darüber. Das Eisen vereinigt sich unter lebhaftem Erglühen mit dem Chlor zu Eisenchlorid, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates oder in der Vorlage in Blättchen absetzt.

Eigenschaften. Das wasserfreie Eisenchlorid bildet metallglänzende, in den Regenbogenfarben spielende, hexagonale Blättchen, welche sich schon etwas über 100° verflüchtigen und unzersetzt sublimiren. An feuchter Luft zerfliessen die Krystalle zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche ehemals als *Oleum martis per deliquium* bezeichnet wurde. Auch in Alkohol und Aether ist das wasserfreie Eisenchlorid löslich, jedoch wird es leicht durch Aether, besonders im Lichte oder in der Wärme, zu Chlorür reducirt (s. *Tinct. ferri chlorati aeth.*).

Wird das wasserfreie Eisenchlorid bei Luftzutritt erhitzt, so erleidet es eine Zersetzung, indem Eisenoxyd und Chlor gebildet werden. Bei dem Erhitzen in einer feuchten Atmosphäre treten als Zersetzungsproducte Eisenoxyd und Chlorwasserstoff auf. Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich, ohne sein Aeusseres zu ändern: $Fe^2Cl^6 + 2NH^3$.

b) Krystallisirtes Eisenchlorid: $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$.

Moleculargewicht: 541.

(In 100 Thln., Fe: 20,70, Cl: 39,37, H^2O: 39,93.)

Syn.: *Ferrum sesquichloratum crystallisatum, Ferrum perchloratum crystallisatum, Ferrum muriaticum oxydatum crystallisatum.*

Darstellung. Das mit 12 Mol. Krystallwasser krystallisirte Eisenchlorid wird erhalten:

1) Wenn man 100 Thle. wasserfreien Salzes (*Ferrum sesquichloratum sublimatum*) in 66,46 Thln. Wassers löst; die zunächst hierbei entstehende syrupdicke Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen krystallinisehen Masse.

2) Wenn man 90 Thle. der officinellen, 29 Proc. Fe^2Cl^6 enthaltenden Eisenchloridlösung (s. unten) nach Zusatz von 5 Thln. reiner Salzsäure im Wasserbade auf 45 Thle. eindampft, und die Flüssigkeit alsdann wohl bedeckt an einen kalten, trockenen Ort stellt.

Eigenschaften. Das krystallisirte Eisenchlorid bildet gelbe, strahlig- oder warzig-krystallinische, undurchsichtige Massen, welche nur einen sehr schwachen Geruch nach Salzsäure besitzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist dasselbe löslich. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Das Salz schmilzt bei 35,5°.

Dampft man die Eisenchloridlösung weiter ein, als oben angegeben, so resultirt je nach der Concentration derselben ein Salz mit 5 oder 6 Mol. Krystallwasser: $Fe^2Cl^6 + 5H^2O$ oder $Fe^2Cl^6 + 6H^2O$. Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der Aufbewahrung des normalen Salzes: $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$, über Schwefelsäure.

Erhitzt man das krystallisirte, wasserhaltige Eisenchlorid, so erleidet dasselbe eine theilweise Zersetzung, indem zunächst Wasser und Salzsäure entweichen und schliesslich wasserfreies Eisenchlorid unter Zurücklassung von Eisenoxyd sublimirt.

Prüfung. Sowohl die Prüfung des wasserfreien Eisenchlorids, als auch die des krystallisirten Eisenchlorids ist nach dem Auflösen in 3, bezüglich in 2 Thln. Wassers in gleicher Weise auszuführen, wie die des *Liquor ferri sesquichlorati* (s. unten). Beide Präparate sollen kaum einen Geruch nach Salzsäure besitzen und in Wasser, Alkohol und Aether sich vollständig lösen.

c) *Liquor ferri sesquichlorati.*

Syn.: *Ferrum sesquichloratum solutum*, *Liquor ferri muriatici oxydati*, flüssiges Eisenchlorid.

Darstellung. 1) 100 Thle. Eisendrehspäne werden in einem geräumigen Kolben mit 500 Thln. reiner Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,124 übergossen. Findet in der Kälte keine Einwirkung mehr statt, so wird der Kolben noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, bis sich auch hier keine Gasentwickelung mehr bemerkbar macht:

Fe	+	2 HCl	=	$FeCl^2$	+	H^2
Eisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Wasserstoff

Die auf diese Weise erhaltene Eisenchlorürlösung ist durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter zu filtriren, der Rückstand im Kolben und im Filter mit wenig heissem Wasser nachzuspülen und die gesammte Flüssigkeit auf 1200 Thle. mit Wasser zu verdünnen. Hierauf wird die Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 60 bis 70° erwärmt und alsdann in dieselbe ein langsamer Strom von gewaschenem Chlorgase eingeleitet. Anstatt die Eisenchlorürlösung in einem Kolben im Wasserbade zu erwärmen, kann man

dieselbe bei grösseren Quantitäten auch in mehrere, mit einander verbundene, **Woulff'sche** Flaschen giessen und letztere in einem geeigneten Gefässe mit heissem Wasser umgeben, um auf diese Weise die Eisenlösung auf eine Temperatur von 60 bis 70° zu bringen (s. S. 211.) Das Einleiten von Chlorgas ist so lange fortzusetzen, bis eine herausgenommene, mit etwas Wasser verdünnte Probe auf Zusatz einer frisch bereiteten Auflösung von rothem Blutlaugensalze keine Blaufärbung mehr zeigt, bezüglich Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt. Ist schliesslich alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt:

$$2\,FeCl^2 + 2\,Cl = Fe^2Cl^6,$$

so giesst man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und dampft dieselbe im Wasserbade bis auf 900 Thle. ein, um sie alsdann nach dem Erkalten bis zum specifischen Gewicht 1,280 bis 1,282 mit Wasser zu verdünnen.

Da aus 2 At. Eisen (112 Gew.-Thln.) ein Molecül wasserfreies Eisenchlorid (325 Gew.-Thle.) erzeugt wird, so müssten die angewendeten 100 Thle. Eisen der Theorie nach 290,1 Thle. wasserfreien Eisenchlorids: Fe^2Cl^6, entsprechend 1000,3 Thln. einer Lösung von 29 Proc. liefern:

$$112 : 325 = 100 : x; \quad x = 290{,}1$$
$$29 : 100 = 290{,}1 : x; \quad x = 1000{,}3.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas niedriger ausfallen, da nach obiger Vorschrift von den angewendeten 100 Thln. Eisen stets ein Theil ungelöst bleibt; zur vollständigen Lösung würden 521,5 Thle. Salzsäure von 25 Proc. erforderlich sein.

2) Die aus 100 Thln. Eisendrehspänen in der oben beschriebenen Weise bereitete Eisenchlorürlösung werde in einer tarirten, kaum zur Hälfte davon angefüllten Porcellanschale mit 260 Thln. officineller reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl) versetzt, die Mischung auf einem Drahtnetze oder im Sandbade bis zum Kochen erhitzt, und hierzu in kleinen Portionen 125 Thle. officineller reiner Salpetersäure (v. 30 Proc. HNO^3) oder soviel von letzterer zugefügt, bis alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist:

$6\,FeCl^2$	+	$6\,HCl$	+	$2\,HNO^3$	=	$3\,Fe^2Cl^6$	+	$4\,H^2O$	+	$2\,NO$
Eisen-chlorür		Chlor-wasserstoff		Salpeter-säure		Eisen-chlorid		Wasser		Stickoxyd
6 Fe = 336		219 = 876		126 = 420						
(100)		v. 25 Proc.		v. 30 Proc.						
		(260,7)		(125)						

Die vollständige Ueberführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid durch die zugesetzte Salpetersäure macht sich durch den plötzlichen Uebergang der zunächst entstehenden schwarzbraunen Färbung — Lösung von Stickoxyd in Eisenchlorür — in eine rein rothbraune bemerkbar, eine Veränderung, welche von lebhaftem Aufschäumen und reichlicher Entwickelung rother Dämpfe begleitet ist.

Die Abwesenheit von Eisenchlorür giebt sich ferner zu erkennen 1) an der nicht mehr eintretenden Blaufärbung, welche anderenfalls ein Zusatz von frisch bereiteter rother Blutlaugensalzlösung in einer Probe der mit der 10- bis 20-fachen Menge Wassers verdünnten Flüssigkeit hervorrufen würde, 2) an der nicht mehr eintretenden Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung. Ist die Oxydation vollendet, so füge man noch 25 bis 30 Thle. reiner Salzsäure zu und verdampfe die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umrühren mit einem Porcellanspatel — nicht Eisenspatel — im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz. Ist bei der Ueberführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid ein erheblicher Ueberschuss von Salpetersäure vermieden, so entweichen die letzten Antheile der

Salpetersäure schon bei einmaligem Eindampfen der Eisenlösung zur Syrupsconsistenz. Sollte dagegen in der eingedampften Flüssigkeit noch Salpetersäure vorhanden sein (bezüglich der Prüfung hierauf s. unten), so füge man abermals 25 bis 30 Thle. reiner Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) zu der mit einem gleichen Volum Wasser verdünnten Eisenchloridlösung, und dampfe dieselbe nochmals im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein, um schliesslich den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und bis zum specifischen Gewichte 1,280 bis 1,282 zu verdünnen. 100 Thle. angewendetes Eisen werden der Theorie nach, wie oben erörtert ist, 290,1 Thle. wasserfreien Eisenchlorids: Fe^2Cl^6, entsprechend 1000,3 Thln. einer Lösung von 29 Proc. liefern.

In praxi beträgt die Ausbeute auch nach dieser Methode aus den oben erörterten Gründen etwas weniger.

Das unter 2) angegebene Verfahren der Darstellung des *Liquor ferri sesquichlorati* kann auch derartig modificirt werden, dass man auf je 100 Thle. gelösten Eisens (das ungelöste Eisen ist nach dem Auswaschen und Trocknen zurückzuwiegen), nachdem man von der filtrirten Eisenchlorürlösung etwa $^1/_{20}$ bei Seite gestellt hat, 260 Thle. Salzsäure von 25 Proc. und 110 Thle. Salpetersäure zufügt und diese Mischung in einer gewogenen, geräumigen (s. oben) Porcellanschale so lange erhitzt, bis sie eine tief gelbbraune Farbe angenommen hat und ihr Gewicht 520 Thle. beträgt. Dieser noch heissen Lösung wird nun vorsichtig und abwechselnd von der zurückbehaltenen Eisenchlorürlösung oder reine Salpetersäure so lange zugesetzt, bis in einer herausgenommenen Probe weder Eisenchlorür, noch Salpetersäure mehr nachzuweisen ist. Die erkaltete Flüssigkeit ist dann auf das specifische Gewicht von 1,280 bis 1,282 zu bringen.

Sollte der Gehalt an Eisenoxychlorid des nach Methode 1) und 2) dargestellten *Liquor ferri sesquichlorati* den Anforderungen der *Pharm. germ. Ed. II.* [0,4 bis 0,5 $Fe^2(OH)^6$] nicht entsprechen, so ist entweder etwas Salzsäure (bei zu hohem Gehalt) zuzusetzen, oder die Flüssigkeit noch etwas einzudampfen (bei zu geringem Gehalt). Freie Salzsäure lässt sich in letzterem Falle auch durch Zusatz einer geringen Menge frisch gefällten, gut ausgewaschenen Eisenhydroxyds beseitigen.

3) Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt einen *Liquor ferri sesquichlorati* anwenden, welcher, wie bereits erwähnt ist, eine gewisse Menge von Eisenoxychlorid enthält. Zur Darstellung desselben wird Schmiedeeisen in Form von Draht oder Nägeln mit dem Vierfachen seines Gewichtes reiner Salzsäure von 25 Proc. in einem geräumigen Kolben übergossen und unter Vermeidung eines Verlustes so lange gelinde erwärmt, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die erzielte Eisenchlorürlösung wird alsdann noch warm durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Ungelöste mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Für je 100 Thle. gelösten Eisens füge man der Eisenchlorürlösung hierauf 260 Thle. Salzsäure von 25 Proc. und 112 Thle. Salpetersäure von 30 Proc. zu und erhitze die Mischung in einem mit Trichter bedeckten Kolben so lange im Wasserbade, bis ein herausgenommener Tropfen, mit Wasser verdünnt, frisch bereitete Kaliumferricyanidlösung nicht mehr blau färbt. Die Flüssigkeit wird dann in einer tarirten Porcellanschale im Wasserbade soweit abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Thle. darin gelösten Eisens 480 Thle. beträgt. Ist dies erreicht und der Rückstand frei von Salpetersäure, so verdünne man ihn nach dem Erkalten bis zum specifischen Gewicht 1,280 bis 1,282 (dem Gewichte nach das Zehnfache von dem darin gelösten Eisen). Ist der Verdampfungsrückstand noch nicht frei von Salpetersäure, so werde er mit Wasser verdünnt und von Neuem eingedampft.

Trotzdem die von der *Pharm. germ. Ed. II.* vorgeschriebene Menge Salpetersäure theoretisch unzureichend ist, um das aus 100 Thln. Eisen gewonnene Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln — wie oben erörtert ist sind hierzu nicht 112, sondern 125 Thle. erforderlich —, wird nicht allein die Oxydation vollständig bewirkt, sondern es ist in dem Reactionsproducte sogar noch überschüssige Salpetersäure vorhanden. Diese eigenthümliche Erscheinung findet eine Erklärung in dem Umstande, dass bei Anwendung eines Kolbens ein Theil des allmälig entwickelten Stickoxyds: NO, durch die feuchte Atmosphäre, welche sich über dem Kolbeninhalte befindet, zu Salpetersäure regenerirt wird:

$$NO + O = NO^2$$
$$3\,NO^2 + H^2O = 2\,HNO^3 + NO.$$

Da die Oxydation des Eisenchlorürs unter obigen Bedingungen vollkommen ruhig verläuft, so kann der Kolben mit Oxydationsgemisch zu $^2/_3$ angefüllt sein.

Eigenschaften. Die nach der *Pharm. germ. Ed. II.* officinelle Eisenchloridflüssigkeit bildet eine sauer reagirende, klare, gelbbraune Flüssigkeit von stark adstringirendem Geschmacke. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 15° 1,280 bis 1,282, entsprechend einem Gehalte von 10 Proc. Eisen, oder 29 Proc. wasserfreiem Eisenchlorid: Fe^2Cl^6, oder 48,3 Proc. krystallisirtem Eisenchlorid: $Fe^2Cl^6 + 12\,H^2O$.

Die wässerige Auflösung des Eisenchlorids ist von keiner allzugrossen Beständigkeit, indem sie sich unter verschiedenen Umständen mit Leichtigkeit zersetzt. Schon beim jedesmaligen Eindampfen verliert dieselbe unter Bildung von basischem Eisenchlorid — Eisenoxychlorid — etwas Salzsäure. Letztere Zersetzung tritt hauptsächlich dann ein, wenn möglichst neutrale, concentrirte Lösungen nahezu zur Trockne verdampft werden. Auch durch Erwärmung erleidet die wässerige Lösung des Eisenchlorids eine Zersetzung, die sich in concentrirter Lösung erst bei höherer, in verdünnterer Lösung schon bei niedrigerer Temperatur vollzieht. Als Spaltungsproducte werden hierbei Eisenoxychlorid und Salzsäure gebildet. Enthält die Eisenchloridlösung mehr als 4 Proc. Fe^2Cl^6, so tritt eine derartige Zerlegung erst über 100° ein. Letztere macht sich durch das Auftreten einer dunkleren Färbung bemerkbar. Diese dunkleren Farbentöne verschwinden wieder, wenn die Eisenlösung erkaltet, indem hierbei eine Wiedervereinigung des gebildeten Eisenoxychlorids mit der abgespaltenen Salzsäure zu Eisenchlorid stattfindet. Eisenchloridlösungen, welche weniger als 4 Proc. Fe^2Cl^6 enthalten, erleiden schon unterhalb des Siedepunktes eine derartige Zersetzung. In letzterem Falle bleibt die durch die Erwärmung hervorgerufene dunklere Färbung auch in der Kälte längere Zeit bestehen, ja sie wird sogar eine dauernde, wenn die Menge des gelösten Eisenchlorids weniger als 1 Proc. betrug.

Setzt man die wässerige Eisenchloridlösung der Einwirkung des Lichtes aus, so wird ein Theil des gelösten Salzes in Eisenchlorür und freies Chlor, welches seinerseits wieder zerlegend auf das Wasser einwirkt, gespalten:

a) $Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + 2\,Cl.$
b) $H^2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O.$

Eine ähnliche Zersetzung veranlassen verschiedene anorganische und organische Körper, wenn sie mit Eisenchloridlösung in Berührung gebracht werden. Namentlich wird das gelöste Eisenchlorid durch viele Metalle zu Eisenchlorür reducirt, wie z. B. durch Eisen, Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn, ja sogar durch Platin und Gold.

Fügt man zu der wässerigen Eisenchloridlösung frisch gefälltes Eisenhydroxyd, so wird dasselbe in reichlicher Menge zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst, welche je nach den angewendeten Mengenverhältnissen Eisenoxychloride von verschiedener Zusammensetzung enthält. Auf diese Weise gelingt es, 10 bis 20 Molecüle Eisenhydroxyd mit einem Molecüle Eisenchlorid zu verbinden (vergl. S. 731 u. 742).

Die Eisenchloridlösung ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gläsern im Dunkeln aufzubewahren, da durch die Einwirkung des Lichtes, wie schon bemerkt, das Eisenchlorid theilweise in Eisenchlorür übergeführt wird.

Prüfung. Die Reinheit des Eisenchlorids ergiebt sich zunächst durch die im Vorstehenden namhaft gemachten Merkmale. Weiter werde dasselbe noch in folgender Weise auf Reinheit geprüft:

Die Eisenchloridlösung rieche beim Oeffnen der Gefässe, welche dieselbe enthalten, durchaus nicht nach freiem Chlor. Die Anwesenheit desselben lässt sich weiter durch die Blaufärbung erkennen, welche ein mit Jodkaliumstärkekleister befeuchtetes Papier erleidet, wenn man dasselbe über die Eisenchloridlösung hält.

Es sei keine allzugrosse Menge von freier Salzsäure vorhanden. Dieselbe wird erkannt, wenn man auf einer Glasplatte einige Tropfen der zu prüfenden Eisenlösung ausbreitet, und einen mit Ammoniaklösung benetzten Glasstab darüber hält. Bei ungehörigem Salzsäuregehalte lagern sich augenblicklich dicke Salmiaknebel über die Flüssigkeit.

Die mit dem 20fachen Volum Wassers verdünnte und alsdann mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Ferricyankalium versetzte Eisenlösung zeige keine Blaufärbung: Eisenchlorür.

Salpetersäure. 20 Tropfen der zu prüfenden Eisenlösung werden mit dem 3fachen Volum concentrirter Schwefelsäure in einem Reagensglase gemischt, und alsdann die Mischung mit einem gleichen Volum Eisenvitriollösung (1 : 5) überschichtet. Es mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar.

Eisenoxychlorid. Zum Nachweis des von der *Pharm. germ. Ed. II.* geforderten Eisenoxychloridgehalts, mische man 3 Tropfen des zu prüfenden Liquors mit 10 ccm Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung und erwärme die violett gefärbte Lösung langsam zum Sieden. Beim Erkalten der jetzt farblosen Flüssigkeit sollen sich einige braune Flöckchen von Eisenhydroxyd ausscheiden. Das bei dieser Reaction zunächst gebildete violett gefärbte Ferrithiosulfat: $Fe^2(S^2O^3)^3$, geht beim Erwärmen in farbloses Ferrothiosulfat: FeS^2O^3, und Ferrotetrathionat: FeS^4O^6, über, wogegen das in Gestalt von Eisenoxychlorid gelöste Eisenhydroxyd als solches ausgeschieden wird:

$$2\,Fe^2Cl^6 + 6\,Na^2S^2O^3 = 2\,Fe^2(S^2O^3)^3 + 12\,NaCl$$
$$2\,Fe^2(S^2O^3)^3 = 2\,FeS^2O^3 + 2\,FeS^4O^6$$
$$2\,[Fe^2Cl^6 + Fe^2(OH)^6] + 6\,Na^2S^2O^3 = 2\,Fe^2(S^2O^3)^3 + 2\,Fe^2(OH)^6 + 12\,NaCl.$$

Enthält der Liquor freie Salzsäure, so tritt bei obiger Prüfung eine milchige Trübung ein von Schwefel, der durch Zersetzung des Natriumthiosulfats ausgeschieden wird (vergl. S. 521).

Einige Gramm des zu prüfenden Liquors werden nach der Verdünnung mit der 10- bis 15fachen Menge Wassers mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln schwach alkalisch reagirt, und alsdann das Gemisch filtrirt. Ein Theil des Filtrates werde mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryumlösung versetzt; es entstehe auch nach längerer Zeit keine Trübung: Schwefelsäure. Ein anderer Theil des Filtrats werde mit Schwefelammonium auf Kupfer und Zink geprüft, ein dritter zur Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht, um etwa vorhandene feuerbeständige Salze zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Gesammteisengehalts versetze man 1 bis 2 g *Liquor ferri sesquichlorati* mit 1 bis 2 g Salzsäure und 10 bis 20 g Wasser, füge alsdann 1 g Jodkalium zu und lasse die Mischung eine Stunde lang in einem geschlossenen Gefässe bei gelinder Wärme stehen. Das ausgeschiedene Jod werde hierauf mit einer Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung titrirt 1 ccm der letzteren entspricht 0,0056 g Eisen (vergl. *Ferrum oxydat. sacchar. sol.*)

Zur Bestimmung des als Eisenhydroxyd (Eisenoxychlorid) vorhandenen Eisens wiederhole man obige Bestimmung ohne Salzsäurezusatz, und berechne aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen ermittelten Procente Eisen die Menge des Eisenhydroxyds. Guter *Liquor ferri sesquichlorati Pharm. germ. Ed. II.* enthält 0,4 bis 0,5 Proc. $Fe^2(OH)^6$.

Gehalt der Eisenchloridlösung an Fe^2Cl^6 und $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$ bei verschiedenen specifischen Gewichten nach H. Hager; Temperatur 17,5° C.

Specifisches Gewicht	Procente Fe^2Cl^6	Procente $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente Fe^2Cl^6	Procente $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente Fe^2Cl^6	Procente $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$
1,256	27	44,9	1,364	36	59,9	1,481	45	74,9
1,268	28	46,6	1,376	37	61,5	1,494	46	76,5
1,280	29	48,2	1,389	38	63,2	1,507	47	78,2
1,292	30	49,9	1,403	39	64,9	1,520	48	79,9
1,304	31	51,6	1,415	40	66,6	1,533	49	81,5
1,316	32	53,2	1,428	41	68,3	1,547	50	83,2
1,328	33	54,9	1,441	42	69,9			
1,340	34	56,6	1,454	43	71,6			
1,352	35	58,2	1,469	44	73,2			

Tinctura ferri chlorati aetherea.

Syn.: *Spiritus ferri chlorati aethereus, Liquor anodinus martiatus, Tinctura tonico-nervina Bestuscheffii.*

Unter obigen Namen ist eine Lösung von Eisenchlorür und Eisenoxychlorid in Aetherweingeist im Gebrauche. Dieselbe wird erhalten, indem man ein Gemisch aus 1 Thl. flüssigem Eisenchlorid von 1,463 bis 1,465 und 14 Thln. Aetherweingeist — 1 Thl. Aether, 3 Thle. Weingeist — in gut verschlossenen cylindrischen Flaschen zunächst so lange dem Sonnenlicht aussetzt, bis die anfänglich braungelbe Farbe derselben gänzlich verschwunden ist. Alsdann wird die Flüssigkeit unter zeitweiligem Oeffnen der Gefässe an einem schattigen Orte so lange bei Seite gestellt, bis sie wieder eine bräunlichgelbe Farbe angenommen hat.

Durch das Sonnenlicht wird das Eisenchlorid in Eisenchlorür und freies Chlor zerlegt, welches seinerseits auf einen Theil des Aethers und Alkohols zersetzend einwirkt. Wird die entfärbte Tinctur alsdann bei Luftzutritt einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt, so nimmt sie wieder eine dunklere Farbe an, indem durch Aufnahme von Sauerstoff Eisenoxychlorid gebildet wird.

Das Eisenchlorid verbindet sich mit vielen anderen Chlorverbindungen zu krystallisirbaren Doppelsalzen, so z. B. mit Chlorkalium zu Eisenchloridchlorkalium: $Fe^2Cl^6 + 4KCl + 2H^2O$, mit Chlorammonium zu Eisenchloridchlorammonium: $Fe^2Cl^6 + 4NH^4Cl + 2H^2O$ etc.

Der nach der Vorschrift der *Pharm. germ.* bereitete Eisensalmiak ist ein Gemisch aus Chlorammonium und Eisenchlorid, welches wohl kaum etwas von obiger Verbindung enthält.

Eisensalmiak.

Syn.: *Ammonium chloratum ferratum, Ammonium hydrochloratum ferratum. Ammonium muriaticum martiatum, Flores salis ammoniaci martiales.*

Darstellung. 32 Thle. trockenen Chlorammoniums werden mit 9 Thln. Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,280 bis 1,282 versetzt, das Gemisch unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne abgedampft, die rückständige Masse zerrieben und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der so bereitete Eisensalmiak bildet ein pomeranzengelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser gänzlich lösliches Pulver, welches 2,5 Proc. Eisen oder 7,25 Proc. wasserfreies Eisenchlorid enthält.

Eisenoxychloridlösung.

Liquor ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. II.

Wie bereits S. 729 erwähnt ist, vermag das Eisenchlorid grosse Mengen von Eisenhydroxyd, unter Bildung von Eisenoxychlorid von wechselnder Zusammensetzung: $xFe^2Cl^6 + yFe^2(OH)^6$, zu lösen.

Die Auflösungen dieser Oxychloride mischen sich mit Wasser und wenig Alkohol, ohne eine Trübung von ausgeschiedenem Eisenhydroxyd zu erleiden, dagegen wird letzteres durch Zusatz gesättigter Salzlösungen abgeschieden. Enthält das Oxychlorid auf 1 Mol. Fe^2Cl^6 weniger als 10 Mol. $Fe^2(OH)^6$, so lässt sich die Lösung desselben bei 40° eintrocknen, ohne dass es seine Löslichkeit verliert.

Tropft man Ammoniakflüssigkeit oder Kali- oder Natronlauge zu Eisenchloridlösung, so löst sich das anfänglich ausgeschiedene Eisenhydroxyd allmälig wieder auf, und es resultirt eine tief roth gefärbte Lösung, welche ebenfalls Eisenoxychlorid enthält.

Die Eisenoxychloridlösung der *Pharm. germ. Ed. II.* enthält eine Verbindung, welche annähernd der Formel $Fe^2Cl^6 + 8Fe^2(OH)^6$ entspricht.

Darstellung. 35 Thle. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 specifischem Gewicht werden mit 160 Thln. Wasser verdünnt und das Gemisch in 35 Thle. Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3, die zuvor mit 350 Thln. Wasser verdünnt sind, unter Umrühren gegossen. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd werde durch Decantiren sorgfältig ausgewaschen, alsdann auf einem Colatorium gesammelt, ausgepresst und mit 3 Thln. Salzsäure versetzt. Die nach zwei- bis dreitägigem Stehen und gelindem Erwärmen erzielte Lösung werde schliesslich bis zum specifischen Gewichte 1,05 mit Wasser verdünnt.

Die angewendeten 35 Thle. Eisenchloridlösung = 3,5 Thle. Eisen liefern 6,68 Thle. Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, von denen durch die 3 Thle. Salzsäure von 25 Proc. HCl 0,73 Thle. zu 1,11 Thln. Eisenchlorid gelöst werden. Es treten somit schliesslich 5,95 (6,68 — 0,73) Thle. $Fe^2(OH)^6$ und 1,11 Thle. Fe^2Cl^6 unter Bildung von Eisenoxychlorid in Wechselwirkung. Die Formel letzterer Verbindung würde, wie bereits erwähnt, annähernd $Fe^2Cl^6 + 8Fe^2(OH)^6$ sein: $\frac{5,95}{214} = 0,0278$, $\frac{1,11}{325} = 0,00341$; $0,00341 : 0,0278 = 1 : 8$.

Eigenschaften. Die nach vorstehenden Angaben bereitete Eisenoxychloridlösung bildet eine braunrothe, klare, geruchlose, wenig adstringirend schmeckende Flüssigkeit, welche nahezu 3,5 Proc. Eisen enthält. Sie giebt mit Ferrocyankalium, Rhodankalium und Gerbsäure die Eisenoxydsalzreactionen, während dies bei gut dialysirtem Eisenhydroxyd, *Liquor ferri oxydati dialysati*, nicht der Fall ist. Beide Flüssigkeiten können daher an sich nicht identisch sein, obschon sie chemisch einander sehr nahe stehen (vergl. S. 742).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri oxychlorati* ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, das specifische Gewicht und den richtigen Eisengehalt. Letzterer werde nach Zusatz von Salzsäure in der unter *Liquor ferri sesquichlorati* angegebenen Weise maassanalytisch ermittelt.

1 ccm des Liquors mit 19 ccm Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Salpetersäure, sowie 2 Tropfen Silbernitratlösung (17 : 1000) versetzt, soll nur so wenig getrübt werden, dass die Mischung bei durchfallendem Lichte noch klar erscheint.

Die Verbindungen des Eisens mit dem Brom, das Eisenbromür: $FeBr^2$ und das Eisenbromid: Fe^2Br^6, gleichen bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften im Allgemeinen den Chlorverbindungen desselben.

Wasserfreies Eisenbromür: $FeBr^2$, wird gebildet beim Leiten von Bromdampf über Eisendraht, welcher in einem schwer schmelzbaren Glasrohre oder Porcellanrohre zum schwachen Glühen erhitzt ist. Grünlichgelbe, glimmerartige, hygroskopische Schuppen.

Wasserfreies Eisenbromid: Fe^2Br^6, entsteht beim 6stündigen Erhitzen von 1 Thl. wasserfreien Eisenbromürs mit 2 Thln. Brom in einem evacuirten Rohre auf 170 bis 180°. Nach Verjagen des überschüssigen Broms durch gelindes Erwärmen verbleibt es in Gestalt von braunen, grünschillernden, hygroskopischen Blättchen, die im Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Sublimiren zerfällt es in Eisenbromür und Brom.

Eine wässerige Lösung von 8,1 Thln. Eisenbromür wird erhalten durch Zusammenbringen von 3 Thln. Eisenpulver mit 10 Thln. Wasser und allmäliges Eintragen von 6 Thln. Brom. Bei Luftabschluss verdunstet, resultiren hieraus blaugrüne, rhombische Tafeln: $FeBr^2 + 6H^2O$. Durch Eindampfen der wässerigen Eisenbromürlösung, unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure, lässt sich eine dem *Ferrum chloratum siccum* (s. S. 721) entsprechende grünlichgelbe Masse erhalten. Wegen der leichten Zersetzbarkeit wird das Eisenbromür gewöhnlich nur *ex tempore* bereitet:

$$\underset{(56)}{Fe} + \underset{(160)}{2Br} = \underset{(216)}{FeBr^2}$$

Eine wässerige Lösung von Eisenbromid (von 10 Proc. Fe^2Br^6) lässt sich bereiten, indem man sich aus 2,7 Thln. Eisenpulver 50 Thln. Wasser und 5,4 Thln. Brom zunächst Eisenbromürlösung darstellt, letztere filtrirt, den Rückstand mit etwas Wasser auswäscht und schliesslich in dem mässig warmen Liquidum noch 2,7 Thle. Brom auflöst. Die mit Wasser auf 100 Thle. verdünnte rothbraune Lösung werde vor Licht geschützt in Flaschen, die mit Glasstopfen verschlossen sind, aufbewahrt.

Von den Verbindungen des Eisens mit Jod ist bisher nur eine im festen Zustande bekannt, nämlich das Eisenjodür: FeJ^2; das Eisenjodid: Fe^2J^6, und das Eisenjodürjodid: Fe^3J^8, scheinen nur in Lösung, nicht aber im festen Zustande existiren zu können.

Eisenjodür: FeJ^2.

(In 100 Thln., Fe: 18,06, J: 81 94.)

(Ferrojodid).

Das wasserfreie Eisenjodür wird bereitet, indem man fein vertheiltes Eisen in einem Porcellantiegel erhitzt, und demselben zunächst kleine Mengen, schliesslich einen Ueberschuss von Jod zusetzt. Die geschmolzene Masse ist dann noch so lange zu erhitzen, bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Das wasserfreie Eisenjodür bildet auf diese Weise bereitet eine grünlichweisse, blätterige Masse, welche im Wasser sehr leicht löslich ist. Aus wässeriger Lösung, welche durch Digeriren von Eisen, Wasser und Jod leicht erhalten wird, krystallisirt das Eisenjodür in hellgrünen Krystallen von der Formel $FeJ^2 + 4H^2O$.

Sowohl das wasserfreie, als auch das krystallisirte und das in Wasser gelöste Eisenjodür besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit, indem es sich an

der Luft schnell unter Abscheidung von Jod und Bildung von basischem Oxydsalz zersetzt.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt das Eisenjodür wegen seiner geringen Haltbarkeit nur in Gestalt einer ex tempore bereiteten wässerigen Lösung oder verrieben mit Milchzucker, oder gelöst in Zuckersyrup zur Anwendung bringen.

Behufs Darstellung der wässerigen Eisenjodürlösung übergiesse man in einem Kölbchen 3 Thle. Eisenpulver mit 10 Thln. destillirten Wassers und trage in kleinen Portionen, unter Umschwenken der Mischung, 8,2 Thle. Jod in dieselbe ein. Durch gelindes Erwärmen vollzieht sich die Verbindung des Jods mit dem Eisen mit grosser Leichtigkeit. Die Einwirkung ist beendet, sobald die anfänglich rothbraune Färbung in eine blassgrüne übergegangen ist. Hierauf filtrire man die auf diese Weise erhaltene Lösung schnell durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter, wasche das rückständige Eisenpulver nebst Filter mit wenig Wasser nach und verdünne die Lösung nach Bedarf.

Fe	$+$	J^2	$=$	$Fe J^2$
Eisen		Jod		Eisenjodür
(56)		(254)		(310)

Da nach vorstehender Gleichung 254 Thle. Jod 310 Thle. Eisenjodür liefern, so wird die Menge des Eisenjodürs, welches aus den angewendeten 8,2 Thln. Jod gebildet worden ist, bei sorgfältigem Nachspülen des Eisenrückstandes und des Filters, 10 Thle. betragen:

$$254 : 310 = 8,2 : x; \quad x = 10,0.$$

Soll das Eisenjodür für Pillenmassen Verwendung finden, so sind 2 Thle. Eisenpulver nur mit 6 Thln. Wassers anzureiben und dieser Mischung alsdann allmälig 8,2 Thle. Jod zuzufügen — entsprechend 10 Thln. $Fe J^2$ —, oder es ist die nach obigen Angaben bereitete Lösung in einer eisernen Schale rasch einzudampfen.

Zuckerhaltiges Jodeisen.

Ferrum jodatum saccharatum Pharm. germ. Ed. I.

Die aus 8,2 Thln. Jod, 3 Thln. Eisen und 10 Thln. Wasser in obiger Weise bereitete Eisenjodürlösung werde nach dem Nachspülen des Kolbens und des Filters in einer Porcellanschale, oder besser in einer blanken eisernen Schale, unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel, schnell so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt. Hierauf lasse man erkalten und mische die fein zerriebene Masse innig mit 40 Thln. Milchzucker. Das auf diese Weise bereitete, circa 20 Proc. Eisenjodür: $Fe J^2$, enthaltende, gelblich-weisse Pulver werde hierauf im Wasserbade vollständig ausgetrocknet und schliesslich in kleinen, wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Eisenjodürs ist es zu vermeiden, die Lösung desselben mit dem Milchzucker, der hierbei leicht kleine Mengen von Schleimsäure liefert, einzudampfen.

Eisenjodürsyrup.

Syrupus ferri jodati Pharm. germ. Ed. II.

Die aus 4,1 Thln. Jod, 1,5 Thln. Eisen und 5 Thln. Wasser nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren bereitete Eisenjodürlösung werde durch ein möglichst kleines Filter in 90 Thle. Zuckersyrup (*Syrupus simplex Pharm.*

germ.), welcher zuvor auf 80 Thle. eingedampft und auf etwa 25 bis 30° abgekühlt ist, filtrirt. Kölbchen und Filter sind mit so viel Wasser in kleinen Portionen nachzuspülen, dass die gesammte Flüssigkeit 100 Thle. beträgt.

Der auf diese Weise bereitete Syrup ist im frisch bereiteten Zustande nahezu farblos. Er enthält 5 Proc. Eisenjodür: FeJ^2. Man bewahre den nahezu farblosen Syrup, geschützt vor Licht, in kleinen, vollständig anzufüllenden, gut verschlossenen Gefässen auf.

Eisenfluorür: $FeF^2 + 8H^2O$, entsteht beim Lösen von Eisen in Flusssäure; grünliche Prismen. Eisenfluorid: $Fe^2F^6 + 9H^2O$, durch Lösen von Eisenhydroxyd in Flusssäure bereitet, bildet farblose Krystalle.

b) Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Eisens.

Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen, nämlich:

FeO: Eisenoxydul,
Fe^2O^3: Eisenoxyd,
Fe^3O^4: Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxydul, Ferrooxyd: FeO. Das Eisenoxydul ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff bisher nicht im reinen Zustande erhalten worden. Es entsteht als schwarzes glänzendes Pulver beim Ueberleiten eines durch Zersetzung von Oxalsäure mittelst Schwefelsäure erzeugten Gemisches von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd über rothglühendes Eisenoxyd, sowie beim Eintragen von Eisenoxyduloxalat in siedende Kalilauge.

Von Salzsäure und von Salpetersäure wird das Eisenoxydul leicht gelöst. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich zunächst in Eisenoxyduloxyd und schliesslich in Eisenoxyd.

Eisenhydroxydul, Ferrohydroxyd, Eisenoxydulhydrat: $Fe(OH)^2$. Diese, dem Eisenoxydul entsprechende Hydroverbindung wird als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten beim Vermischen luftfreier Eisenoxydulsalzlösungen mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge. Das Eisenhydroxydul besitzt eine grosse Neigung sich höher zu oxydiren, die weisse Farbe desselben geht daher bei Berührung mit der Luft bald in eine schmutzig-grüne von Eisenhydroxyduloxyd, und schliesslich in eine rothbraune von Eisenhydroxyd über. In Wasser, welches Ammoniaksalze enthält, ist das Eisenhydroxydul etwas löslich, so dass es aus Lösungen, welche Ammoniaksalze enthalten, durch Ammoniak nur unvollständig gefällt wird.

Eisenoxyd: Fe^2O^3.

Moleculargewicht: 160.

(In 100 Thln., Fe: 70,0, O: 30,0.)

Syn.: *Ferrum oxydatum rubrum*, *Crocus martis adstringens*, Ferrioxyd.

Geschichtliches. Von den Sauerstoffverbindungen des Eisens scheint der Eisenrost und der Eisenhammerschlag schon im Alterthume gekannt und arzneilich angewendet zu sein. Das rothe Eisenoxyd findet

unter dem Namen *Crocus martis* bereits in den Schriften Geber's im 8. Jahrhundert Erwähnung. Die Verschiedenheit des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls wurde durch Scheele, 1777, und später besonders durch Proust, 1807, nachgewiesen. Die gegenwärtigen Ansichten über die Natur der Sauerstoffverbindungen des Eisens rühren hauptsächlich von Berzelius her.

Vorkommen. Das Eisenoxyd findet sich in der Natur als Eisenglanz oder Hämatit in metallglänzenden Rhomboëdern; als Eisenglimmer in dünnen rothbraunen Blättchen oder in fein blätterigen Massen; als Rotheisenstein in traubig-krystallinischen, rothen oder stahlgrauen Massen mit faserigem oder dichtem Gefüge. Aus Gemengen von Thon und Eisenoxyd besteht im Wesentlichen der rothe Thoneisenstein, der rothe Ocker, der Röthel etc.

Darstellung. Im amorphen Zustande — *Ferrum oxydatum rubrum* — wird das Eisenoxyd als ein mehr oder minder dunkel rothbraunes Pulver durch Glühen von Eisenhydroxyd (*Ferrum oxydatum fuscum*) erhalten. Im krystallisirten Zustande lässt sich dasselbe künstlich bereiten durch Glühen eines Gemenges aus wasserfreiem Eisenvitriol und Kochsalz, und Auslaugen der Masse mit Wasser, sowie durch Ueberleiten eines langsamen Stromes von Chlorwasserstoff über das amorphe, rothglühende Oxyd.

Das natürliche Eisenoxyd erleidet ebenso wenig wie das künstliche beim Glühen eine Veränderung. In Wasser ist das Eisenoxyd unlöslich. Auch von Säuren wird das natürliche und das stark geglühte künstliche Oxyd nur sehr langsam gelöst. Das Eisenoxyd ist nicht magnetisch. Das specifische Gewicht des Eisenglanzes beträgt 5,19 bis 5,23, das des Rotheisensteins höchstens 4,7. Das specifische Gewicht des künstlichen Eisenoxyds ist nach dem Glühen im Kohlenfeuer als 5,04 ermittelt worden. Das Eisenoxyd verbindet sich mit Calcium-, Magnesium-, Zinkoxyd zu magnetischen Verbindungen, wenn es mit denselben längere Zeit zur Weissgluth erhitzt wird, z. B. Fe^2O^3, CaO; Fe^2O^3, MgO; Fe^2O^3, ZnO.

Als Blutstein oder rother Glaskopf, *Lapis haematitis*, findet ein natürliches Eisenoxyd von besonders spiessig-faserigem Gefüge zum Zeichnen auf Stein, Eisen etc. in fingerlangen Stücken Verwendung.

Als Colcothar, *Caput mortuum*, Todtenkopf, englisch Roth, Polirroth, wird der rothbraune, aus unreinem Eisenoxyd bestehende Rückstand von der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (s. S. 194) zum Poliren, auch wohl als Malerfarbe verwendet.

Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$.

Syn.: *Ferrum oxydatum hydratum*, *Ferrum hydricum*, Eisenoxydhydrat, Ferrihydroxyd.

Das Eisenhydroxyd findet sich in der Natur als Limnit. Künstlich wird dasselbe als ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag durch Fällung

eines löslichen Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Ammoniak erhalten. Befreit man das auf diese Weise gewonnene Eisenhydroxyd durch Auswaschen von den beigemengten Salzen, so erhält man es nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur als eine amorphe, rothbraune, in Säuren leicht lösliche, in Wasser und in Aetzalkalien unlösliche Masse. Trocknet man das Eisenhydroxyd bei höherer Temperatur, oder kocht man dasselbe im frisch gefällten Zustande längere Zeit mit Wasser, so wird es dichter und nimmt eine dunklere Farbe an, indem es in wasserärmere Verbindungen übergeht. Eine ähnliche Veränderung vollzieht sich auch, wenn man das frisch gefällte Hydroxyd längere Zeit unter Wasser aufbewahrt (s. unter *Ferrum hydricum in aqua*). Derartige wasserärmere Eisenhydroxyde finden sich in der Natur als geschätzte Eisenmineralien in verschiedener Zusammensetzung. Die wichtigeren sind: Brauneisenstein: $Fe^4O^3(OH)^6 = 2Fe^2O^3 + 3H^2O$; Nadeleisenstein oder Göthit: $H^2Fe^2O^4 = Fe^2O^3 + H^2O$; Gelbeisenstein — im unreinen Zustande im Wiesen- und Raseneisenstein enthalten — $Fe^2O(OH)^4 = Fe^2O^3 + 2H^2O$. Auch in dem Eisenroste sind derartige wasserärmere Eisenhydroxyde enthalten.

Eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydnitrat löst reichliche Mengen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd auf (s. unter Eisenchlorid). Unterwirft man eine derartige Lösung der Dialyse, so diffundiren die Salze und die etwa beigemengte freie Säure, während in dem Dialysator ein in Wasser lösliches Eisenhydroxyd (colloidales Eisenhydroxyd) als eine dunkelrothe Flüssigkeit zurückbleibt. Bei längerer Aufbewahrung, ebenso durch Zusatz kleiner Mengen von Salzen, von Säuren oder von ätzenden Alkalien scheidet sich aus dieser Lösung gallertartiges, unlösliches Eisenhydroxyd ab (vergl. *Ferrum oxydatum solubile dialysatum*). Das Eisenhydroxyd findet sowohl in unlöslicher Gestalt: *Ferrum oxydatum hydricum in aqua* und *Ferrum oxydatum fuscum* —, als auch in löslicher Form: *Ferrum oxydatum solubile seu dialysatum* — eine arzneiliche Anwendung.

Ferrum oxydatum hydricum in aqua.

Syn.: *Antidotum arsenici*, Arsengegengift.

Darstellung. 100 Thle. Eisenoxydsulfatlösung vom specifischen Gewichte 1,428 bis 1,430 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ. Ed. II.* mit einem Gehalte von 10 Proc. Eisen) werden mit 250 Thln. Wassers verdünnt und alsdann unter starkem Umrühren und Vermeidung von Erwärmung in Magnesiamilch gegossen, welche man aus 15 Thln. gebrannter Magnesia und 250 Thln. Wasser bereitet hat. Die Mischung werde hierauf noch so lange gerührt oder geschüttelt, bis ein gleichmässiger brauner Brei entstanden ist:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3MgO$	+	$3H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3MgSO^4$
Eisenoxydsulfat		Magnesiumoxyd		Wasser		Eisenhydroxyd		Magnesiumsulfat

Das in vorstehender Weise bereitete, mit Magnesiumsulfat gemischte Eisenhydroxyd findet eine Anwendung als Gegengift bei Vergiftungen mit Arsenigsäureanhydrid, da es letzteres in unlösliches, basisch arsenigsaures Eisenoxyd verwandelt. Zu diesem Behufe ist es jedoch erforderlich, dass das Präparat im frisch bereiteten Zustande angewendet wird, da dasselbe bei längerer Aufbewahrung, in Folge der Bildung von wasserärmerem Eisenhydroxyd, dichter wird, und auf diese Weise seine Wirksamkeit mehr oder minder einbüsst. Da sich diese Veränderungen, welche die Wirksamkeit des *Ferrum hydricum in aqua* beeinträchtigen, der Beobachtung leicht entziehen, so ist dasselbe in den seltenen Fällen, wo es zur Anwendung kommen soll, jedesmal erst frisch zu bereiten. Zu diesem Zwecke sind entsprechende Mengen von verdünnter Eisenoxydsulfatlösung und Magnesiamilch vorräthig zu halten, und erst vor dem Gebrauche mit einander zu mischen.

Ferrum oxydatum fuscum Pharm. germ. Ed. I.

Syn.: *Ferrum oxydatum hydratum siccum*, *Ferrum hydricum*, Eisenhydroxyd.

Darstellung. 80 Thle. Eisenoxydsulfatlösung vom specifischen Gewichte 1,428 bis 1,430 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ. Ed. II.* mit einem Gehalte von 10 Proc. Eisen) werden nach dem Verdünnen mit 500 Thln. destillirten Wassers unter Umrühren in einem dünnen Strahle in ein kaltes Gemisch aus 80 Thln. 10-procentiger Ammoniakflüssigkeit und 200 Thln. Wasser gegossen. Das Ammoniak muss nach der vollständigen Mischung der beiden Lösungen ein wenig vorwalten, anderenfalls ist noch eine kleine Menge davon zuzusetzen:

$$Fe^2(SO^4)^3 + 6\,NH^4.OH = Fe^2(OH)^6 + 3\,(NH^4)^2SO^4$$

Eisenoxyd-sulfat	Ammonium-hydroxyd	Eisenhydroxyd	Ammoniumsulfat

Zweckmässiger ist es, das Eisenhydroxyd unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse aus 80 Thln. Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,280 bis 1,282 (mit einem Gehalte von 10 Proc. Eisen) darzustellen, da das hierbei gebildete Chlorammonium leichter auszuwaschen ist als das Ammoniumsulfat.

Bei Darstellung grösserer Mengen von Eisenhydroxyd dürfte es sich empfehlen, nicht die fertige Eisenoxydsulfatlösung, bezüglich Eisenchloridlösung anzuwenden, sondern dieselbe zu diesem Behufe erst zu bereiten, s. S. 726.

Die Darstellung der Eisenoxydsulfatlösung kann in folgender Weise geschehen: 40 Thle. krystallisirten Eisenoxydulsulfats werden in 40 Thln. heissen Wassers, dem $7^1/_2$ Thle. reiner concentrirter Schwefelsäure zugefügt sind, gelöst und die Lösung in einer geräumigen Porcellanschale nahe zum Kochen erhitzt. Zu der heissen Mischung füge man alsdann in kleinen Portionen 10 Thle. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) oder so viel zu, bis alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt ist, mithin eine Probe der Lösung nach genügender Verdünnung mit Wasser, auf Zusatz einiger Tropfen frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung nicht mehr blau gefärbt wird (s. Eisenoxydsulfat):

$6FeSO^4$	+	$3H^2SO^4$	+	$2HNO^3$	=	$3Fe^2(SO^4)^3$	+	$4H^2O$	+	$2NO$
Eisen-oxydul-sulfat		Schwefel-säure		Salpeter-säure		Eisenoxyd-sulfat		Wasser		Stick-oxyd

Nach vollzogener Oxydation werde die auf diese Weise bereitete schwefelsaure Eisenoxydlösung noch etwas eingedampft, um sie möglichst von Salpetersäure zu befreien, und hierauf mit destillirtem Wasser auf 600 Thle. verdünnt. Die erkaltete Eisenlösung ist alsdann, wie oben erörtert, in verdünnten Salmiakgeist zu giessen (80 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. NH^3, 200 Thle. Wasser). Da 80 Thle. Eisenoxydsulfatlösung vom specifischen Gewichte 1,428 bis 1,430 8 Thle. metallischen Eisens gelöst enthalten, und anderentheils 8 Thle. Eisen den oben vorgeschriebenen 40 Thln. krystallisirten Eisenoxydulsulfats entsprechen:

$$\underset{(56)}{Fe} : \underset{(278)}{(FeSO^4 + 7H^2O)} = 8 : x; \quad x = 39{,}7,$$

so sind die anzuwendenden Mengenverhältnisse in beiden Vorschriften die gleichen.

Die Fällung der Eisenoxydsalzlösung durch Ammoniakflüssigkeit ist in der Weise zu vollziehen, dass man beide Lösungen im verdünnten Zustande und vollständig erkaltet zur Anwendung bringt. Ferner ist die Eisenlösung in die Ammoniakflüssigkeit hineinzugiessen, da umgekehrt leicht Basisch-Eisenoxydsulfat, welches durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, gebildet wird. Nach vollzogener Fällung des Eisenhydroxydes lasse man dasselbe absetzen, trenne die überstehende Flüssigkeit möglichst durch Decantiren und rühre hierauf den Niederschlag mit einer neuen Quantität destillirten Wassers an. Diese Operationen sind so lange fortzusetzen, bis das ablaufende Waschwasser auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung nur noch eine schwache Reaction auf Schwefelsäure (bezüglich mit Silbernitrat auf Chlor, bei Anwendung von Eisenchlorid) liefert. Alsdann sammele man den Niederschlag auf einem Colatorium oder auf einem Spitzbeutel, und wasche ihn nach dem Abtropfen noch so lange mit destillirtem Wasser aus, bis in der ablaufenden Flüssigkeit durchaus keine Schwefelsäure (bezüglich kein Chlor) mehr nachzuweisen ist. Der Niederschlag werde sodann durch Pressen möglichst von Wasser befreit und schliesslich bei einer Temperatur von 25 bis 30° getrocknet.

Die Ausbeute an Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, beträgt theoretisch aus 80 Thln. Eisenoxydsulfatlösung oder aus 80 Thln. Eisenchloridlösung, je entsprechend einem Gehalte von 8 Thln. Eisen, 15,28 Thle.:

$$\underset{(112)}{2Fe} : \underset{(214)}{Fe^2(OH)^6} = 8 : x; \quad x = 15{,}28.$$

Eigenschaften. Das nach der *Pharm. germ. Ed. I.* officinelle Eisenhydroxyd bildet ein rothbraunes, in Wasser unlösliches, neutral reagirendes Pulver, welches je nach der Temperatur, bei der es getrocknet worden ist, eine verschiedene Zusammensetzung bezüglich des Wassergehaltes besitzt. Ist das Präparat bei gewöhnlicher oder bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, so besteht es aus reinem Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$. In dem Maasse, wie die zum Trocknen benutzte Temperatur steigt, verliert das Präparat an Wasser, so dass ein Gemisch aus reinem Eisenhydroxyd und wasserärmeren, in verdünnter Salzsäure schwerer löslichen Eisenhydroxyden (siehe oben) gebildet wird.

Bei der Bereitung und bei der Aufbewahrung nimmt das Eisenhydroxyd etwas Kohlensäure aus der Luft auf, so dass man bei dem Auflösen desselben in Salzsäure eine schwache Gasentwickelung beobachtet. Nicht selten hält das Eisenhydroxyd auch kleine Mengen von Ammoniaksalzen zurück.

Prüfung. Das officinelle Eisenhydroxyd sei in Salzsäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist, leicht und vollständig ohne Aufbrausen in der Kälte löslich. Wasserärmeres Eisenhydroxyd löst sich in der Kälte nur sehr langsam auf. Die so erhaltene salzsaure Lösung zeige nach der Verdünnung mit der 20fachen Menge Wasser auf Zusatz von frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung keine Blaufärbung: Eisenoxydulsalz. Durch Chlorbaryumlösung werde die verdünnte (1 : 20) salzsaure Lösung des Eisenhydroxyds gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt: schwefelsaures Salz. Behufs Prüfung auf Oxydulgehalt ist jedoch die Lösung des Präparates nur in der Kälte vorzunehmen, da beim Auflösen desselben in der Wärme stets eine geringe Reduction stattfindet.

Chlorverbindungen. Die Lösung des Präparates in verdünnter Salpetersäure erleide nach der Verdünnung mit der 20fachen Menge Wasser, auf Zusatz von Silbernitratlösung, keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung.

Kupfer, Zink. Die salzsaure Lösung des Eisenhydroxyds werde mit überschüssigem Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Schwefelammonium geprüft (s. Eisenpulver).

Ammoniaksalze. Erwärmt man 1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates mit etwas Natronlauge, so mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar.

Alkalisalze. 1 bis 2 g des zu untersuchenden Eisenhydroxyds koche man mit Wasser aus, filtrire die Flüssigkeit und dampfe dieselbe alsdann auf einem Uhrglase ein: es hinterbleibe hierbei kein oder doch nur ein sehr geringer Rückstand.

Lösliches Eisenhydroxyd.

Syn.: *Ferrum oxydatum dialysatum*, *Liquor ferri oxydati dialysati*, colloidales Eisenhydroxyd.

Geschichtliches. Das in Wasser lösliche oder sogenannte colloidale Eisenhydroxyd ist zuerst im Jahre 1861 von Graham durch Dialyse bereitet worden. In den Arzneischatz wurde dasselbe im Jahre 1867 durch Apotheker Wagner eingeführt.

Wie bereits S. 729 erwähnt, besitzt eine wässerige Lösung von Eisenchlorid die Fähigkeit, frisch gefälltes Eisenhydroxyd in grosser Menge aufzulösen. Dieselbe Eigenschaft hat die wässerige Lösung des Eisenoxydnitrats und Eisenoxydacetats. Unterwirft man eine derartige Lösung von Eisenhydroxyd der Dialyse (s. S. 36), so diffundirt das als Lösungsmittel dienende Eisensalz in das den Dialysator umgebende Wasser, und es bleibt eine tiefrothe Lösung von gelöstem, sogenanntem colloidalem Eisenhydroxyd in dem Dialysator zurück.

Anstatt frisch gefälltes Eisenhydroxyd in eine wässerige Lösung von Eisenchlorid oder von Eisenoxydnitrat einzutragen, kann man auch Eisenchloridlösung so lange mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Kali- oder Natronlauge versetzen, als das hierdurch ausgeschiedene Eisenhydroxyd beim Umschütteln der Mischung sich noch wieder auflöst, und dann die auf diese Weise erzielte klare Lösung der Dialyse unterwerfen.

Auch die wässerige Lösung des Eisenoxydacetats, sowie namentlich die des Basisch-Eisenoxydacetats können zur Darstellung von löslichem Eisenhydroxyd verwendet werden, da sie durch Diffusion derartig auf dem Dialysator zersetzt werden, dass Essigsäure diffundirt und colloidales Eisenhydroxyd in letzterem zurückbleibt.

Darstellung. Behufs Bereitung des löslichen Eisenhydroxyds verdünne man wässerige Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,463 bis 1,465 zunächst mit einem Viertel Volum destillirten Wassers, um alsdann 3 Vol. der auf diese Weise verdünnten Eisenlösung mit 1 Vol. Aetzammoniakflüssigkeit von 20 Proc. NH^3 Gehalt (specifisches Gewicht 0,92) zu mischen. Nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden verwandelt sich die anfänglich trübe Mischung in eine vollkommen klare, braune Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid (Eisenoxychlorid), welche alsdann der Dialyse unterworfen werden kann. Oder man mische 3 Vol. Eisenchloridlösung vom specifischen Gewicht 1,280 bis 1,282 mit 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc., lasse die Mischung sich klären und setze ihr alsdann vorsichtig noch soviel Ammoniak zu, als sich der zunächst entstehende Eisenhydroxydniederschlag beim Schütteln noch wieder auflöst. Ein geringer Ueberschuss an gebildetem Eisenhydroxyd kann durch Zusatz von etwas Eisenchlorid wieder in Lösung gebracht werden. Zur Dialyse der auf die eine oder die andere Art bereiteten Eisenoxychloridlösung giesse man dieselbe in eine, mit verdünnter Pottaschelösung gereinigte thierische Blase, verschliesse dieselbe derartig mit Bindfaden, dass so wenig als möglich Luft mit eingeschlossen wird, und lege schliesslich die auf diese Weise gefüllte Blase in ein Gefäss mit Wasser. Das die Blase umgebende Wasser ist täglich zweimal zu erneuern, bis dasselbe keine bräunliche Färbung mehr annimmt und durch Zusatz von Silberlösung keine Trübung mehr erleidet. Anfänglich werde zu diesem Behufe gewöhnliches Wasser, schliesslich destillirtes Wasser angewendet.

Da die thierische Membran nur krystallisirbare Körper in das umgebende Wasser diffundiren lässt, nicht dagegen unkrystallisirbare Substanzen, so bleibt schliesslich in der Blase eine rothbraune Lösung von reinem unkrystallisirbarem, sogenanntem colloidalem Eisenhydroxyd zurück, während das vorhandene Eisenchlorid und das Chlorammonium allmälig vollständig in das dieselbe umgebende Wasser übergehen, und so leicht entfernt werden können.

Die schliesslich in der Blase zurückbleibende Eisenlösung ist dann mit destillirtem Wasser bis zu dem gewünschten Gehalte an Eisenhydroxyd zu verdünnen, gewöhnlich bis zum specifischen Gewicht 1,046 entsprechend 5 Proc. Fe^2O^3.

Eigenschaften. Die in vorstehender Weise gewonnene Lösung von löslichem, sogenanntem colloidalem Eisenhydroxyde bildet eine rothbraune, vollkommen klare Flüssigkeit von etwas herbem, nicht unangenehmem Geschmacke. Obschon eine derartige Eisenhydroxydlösung durch Silbernitratlösung keine Trübung erleidet, so enthält dieselbe doch

stets kleine Mengen von Chlorverbindungen, welche sich durch Dialyse nicht entfernen lassen. Das sogenannte colloidale, nach obigen Angaben dargestellte Eisenhydroxyd ist daher nur als ein sehr basisches Eisenoxychlorid anzusehen, in welchem das zur Bildung der Verbindung $x Fe^2(OH)^6 + y Fe^2Cl^6$ erforderliche Eisenchlorid, zum Unterschiede vom *Liquor ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. II* (s. S. 731), auf ein Minimum reducirt ist [1 Mol. Fe^2Cl^6 auf 20 bis 30 Mol. $Fe^2(OH)^6$]. Die aus Basisch-Eisenoxydnitrat und aus Basisch-Eisenoxydacetat durch Dialyse gewonnenen colloidalen Eisenhydroxyde dürften entsprechend als sehr basische Eisenoxynitrate, bezüglich Eisenoxyacetate zu betrachten sein. Mit letzterer Verbindung ist vielleicht das „lösliche Metaeisenoxyd" von Péan de St. Gilles zu identificiren, welches sich als ein rothbrauner Niederschlag abscheidet, wenn man eine kalt bereitete Lösung von Eisenhydroxyd in Essigsäure erhitzt und dann kleine Mengen von Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, oder von Alkalisalzen zusetzt. Auf porösen Thontellern getrocknet, löst sich dieser Niederschlag wieder in reinem Wasser auf.

Die Eisenhydroxydlösungen, welche sich durch Dialyse herstellen lassen, enthalten nur wenige Procente an Eisenhydroxyd, trotzdem besitzen sie eine so tief rothe Färbung, dass eine Lösung, welche etwa 1 Proc. Eisenhydroxyd enthält, noch die dunkelrothe Farbe des venösen Blutes zeigt. Eine derartige Eisenhydroxydlösung lässt sich zum Kochen erhitzen, ohne dass eine Trübung oder Abscheidung von Eisenhydroxyd dadurch bewirkt wird. Bei mässiger Temperatur (40 bis 50°) lässt sich sogar eine solche wässerige Eisenhydroxydlösung zur Trockne verdunsten, ohne dass der dabei verbleibende Rückstand die Löslichkeit verliert. Erwärmt man jedoch eine derartige Eisenlösung tagelang im Wasserbade, so wird sie unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt.

Ein Zusatz von Alkohol, Zucker, Essigsäure bewirkt in der colloidalen Eisenhydroxydlösung keine Fällung. Dagegen wird aus dieser Lösung in Wasser unlösliches Eisenhydroxyd durch die meisten anorganischen und organischen Säuren, durch Ammoniak, die ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie die meisten der in Wasser löslichen Salze abgeschieden. Silbernitratlösung, ebenso Quecksilberchloridlösung veranlassen keine Fällung.

Auf Zusatz von Gerbsäurelösung färbt sich die Auflösung des colloidalen Eisenhydroxyds nur braun, aber durchaus nicht schwarz, ebenso liefern auch die Lösungen von Schwefelcyankalium und von Ferrocyankalium nicht die für die Eisenoxydsalze charakteristischen Reactionen, sondern nur gelatinöse Fällungen. Schwefelammonium scheidet jedoch alles Eisen in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen ab.

Um den Eisengehalt einer derartigen dialysirten Eisenhydroxydlösung zu bestimmen, erwärme man ein genau abgewogenes Quantum derselben mit etwas Ammoniakflüssigkeit, und bringe alsdann das ausgeschiedene Eisenhydroxyd

als Eisenoxyd: Fe^2O^3, wie S. 712 erörtert ist, zur Wägung, oder man versetze ein abgewogenes Quantum mit Salzsäure, füge der wieder klar gewordenen Lösung etwas Jodkalium zu und verfahre wie S. 715 u. 746 erörtert ist.

Eisensaccharat.

Syn.: *Ferrum oxydatum saccharatum solubile*, Eisenzucker, Eisenhydroxydsaccharat.

Geschichtliches. Das Eisensaccharat ist im Jahre 1868 gleichzeitig von Siebert und von Köhler und Hornemann dargestellt worden.

Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit Zucker, Glycerin, Gummi, Weinsäure oder vielen anderen organischen, nicht flüchtigen Verbindungen, so wird das Eisen aus einer derartigen Flüssigkeit durch Ammoniakflüssigkeit, durch Kali- oder Natronlauge oder durch kohlensaure Alkalien nicht als Eisenhydroxyd abgeschieden, da das Eisen sich mit jenen organischen Körpern zu löslichen Verbindungen vereinigt, welche durch die meisten der gewöhnlichen Fällungsmittel keine Zerlegung erleiden. Zu diesen in Wasser löslichen Verbindungen gehört auch das Eisensaccharat oder der sogenannte Eisenzucker.

Darstellung. a) In einer geräumigen Porcellanschale oder in einem anderen geeigneten irdenen Gefässe übergiesse man 8 Thle. grob gepulvertes, krystallisirtes Eisenoxydulsulfat mit soviel heissen Wassers, dass ein dünner Brei entsteht, dem man alsdann noch $1^1/_2$ Thle. concentrirter, englischer Schwefelsäure zufügt. Hierauf erhitze man das Gemisch womöglich bis zum Kochen und setze dann zu demselben so viel rohe Salpetersäure (etwa $1^1/_2$ Thle.), als zur vollkommenen Ueberführung des Eisenoxydulsulfats in Eisenoxydsulfat erforderlich ist (vgl. die Darstellung von *Liqu. ferri sulfur. oxyd.*, S. 761).

Nachdem man sich von der Abwesenheit des Eisenoxydulsulfats überzeugt hat (s. S. 761), trage man unter beständigem Umrühren in die Eisenoxydlösung 8 Thle. grob gepulvertes, rohes, krystallisirtes Natriumcarbonat ein und füge schliesslich, nachdem die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben ist, schnell noch 6 Thle. gepulverten Zucker zu. Die auf diese Weise entstandene dicke, rothbraune Masse ist hierauf unter beständigem Umrühren mit so viel concentrirter Natronlauge zu versetzen, bis sie wieder flüssige Beschaffenheit angenommen hat, und dann das Gemisch ruhig stehen zu lassen, oder im Wasserbade gelinde zu erwärmen. Das Stehenlassen oder das Erwärmen setze man unter Umrühren so lange fort, bis eine vollkommen klare Lösung erzielt ist, welche auch bei der Verdünnung mit kaltem destillirtem Wasser keine Trübung mehr erleidet. Sollte letzteres Verhalten nach einiger Zeit nicht eintreten, so füge man allmälig noch kleine Mengen von Natronlauge zu. Die auf diese Weise schliesslich erzielte klare Lösung von Eisensaccharat befreie man alsdann durch Auskrystallisirenlassen von der Hauptmenge des gebildeten Natriumsulfats, indem man dieselbe einige Zeit an einen kühlen Ort bei Seite stellt. Findet keine weitere Vermehrung der ausgeschiedenen Krystalle statt, so giesse man die überstehende braune Lösung von denselben ab, sammle die Krystalle auf einem Colatorium und wasche sie nach dem Abtropfen mit wenig Wasser nach.

Um aus der auf diese Weise gewonnenen Eisensaccharatlösung letzteres abzuscheiden, giesse man dieselbe unter Umrühren in einem dünnen Strahle derartig in die 25fache Menge kochenden Wassers, dass letzteres nicht aus dem Kochen kommt, sammle hierauf den gebildeten, fast körnigen Niederschlag, nach dem vollständigen Absetzen, auf einem Colatorium, lasse denselben abtropfen, trage ihn nochmals in kochendes Wasser ein, sammle ihn nach dem Absetzen von Neuem auf einem Colatorium und wasche ihn schliesslich so lange mit heissem Wasser nach, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach alkalische Reaction zeigt, und anfängt, eine bräunliche Färbung anzunehmen. Zur Fällung des Eisensaccharats werde destillirtes Wasser oder Wasser, welches durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat von Calcium- und Magnesiumverbindungen befreit ist, verwendet; zum Auswaschen des Niederschlages benutze man destillirtes Wasser.

Das ausgewaschene, gut abgetropfte Eisensaccharat werde schliesslich ausgepresst und die so gewonnene Masse mit 6 Thln. Zuckerpulver zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben, mit Wasser nochmals zum Brei angerührt und abermals im Wasser- oder Luftbade eingedampft und ausgetrocknet. Es resultirt auf diese Weise ein Präparat von 20 bis 23 Proc. Eisen, welches durch Vermischen mit Zucker auf den gewünschten Eisengehalt gebracht werden kann.

b) Ein Gemisch aus 18 Thln. Zuckerlösung (1 : 1) und 30 Thln. Eisenchloridlösung (1,280 bis 1,282 specifisches Gewicht) werde unter Umrühren mit einer Lösung von 24 Thln. krystallisirten Natriumcarbonats in 48 Thln. Wasser versetzt und nach dem Entweichen der Kohlensäure mit 24 Thln. Natronlauge von 15 Proc. NaOH allmälig vermischt. Diese Mischung lasse man stehen, bis sie klar geworden ist und giesse sie alsdann, nach Zusatz von 9 Thln. Natriumbicarbonat (letzteres soll die Abscheidung des Eisensaccharats fördern), in einem dünnen Strahle in 600 Thle. siedenden Wassers. Der hierbei erzielte, in der oben erörterten Weise ausgewaschene und gepresste Niederschlag werde mit 50 Thln. Zuckerpulver gemischt und im Dampfbade, wie unter a) angegeben, eingetrocknet. Zur Erzielung eines 3 Proc. Eisen enthaltenden Präparates ist die trockene Masse noch mit so viel Zucker zu verreiben, dass das Gewicht der Gesammtmenge 100 Thle. beträgt.

Durch den Zusatz von Natriumcarbonat wird aus der Eisenoxydsulfat- oder der Eisenchloridlösung zunächst natronhaltiges Eisenhydroxyd abgeschieden, welches sich bei Gegenwart von Natronlauge mit Zucker zu einem wasserlöslichen Eisenhydroxydsaccharat vereinigt. Wird alsdann die braune alkalische Lösung dieses Saccharats in viel siedendes Wasser gegossen, so scheidet sich ein zuckerarmes, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlösliches Eisenhydroxydsaccharat von wechselnder Zusammensetzung aus (92 bis 95 Thle. $Fe^2(OH)^6$ verbunden mit 5 bis 8 Thln. Rohrzucker). Letzteres besitzt im feuchten Zustande, nach dem Auswaschen mit Wasser, die Fähigkeit, beim Eindampfen mit Zucker sich mit letzterem zu verbinden, und hierdurch ein zuckerreicheres, wasserlösliches Eisenhydroxydsaccharat zu liefern. Das officinelle Eisensaccharat, ebenso die schlechtweg als Eisensaccharate bezeichneten Handelspräparate sind als Gemenge letzterer Verbindung mit wechselnden Quantitäten Rohrzuckers zu betrachten.

Eigenschaften. Das officinelle Eisensaccharat bildet ein braunrothes Pulver von süssem, schwach eisenartigem Geschmacke. In Wasser löst sich dasselbe zu einer braunrothen, sehr schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf, aus der sich weder durch Verdünnung mit Wasser, noch beim Kochen Eisenhydroxyd abscheidet. Die schwach alkalische Reaction wird zumeist durch einen kleinen Gehalt an Natriumcarbonat oder Aetznatron, welches von dem Eisensaccharat bei der Fällung hartnäckig zurückgehalten wird, bedingt. Seiner chemischen Natur nach stellt sich das Eisensaccharat den als „Saccharate" bezeichneten salzartigen Verbindungen zur Seite, welche der Rohrzucker in seiner Eigenschaft als mehratomiger Alkohol mit gewissen Basen einzugehen vermag (vergl. II, organ. Theil). Dasselbe ist zu betrachten als ein schwach natriumhaltiges Additionsproduct von x Mol. Eisenhydroxyd und y Mol. Rohrzucker: $x Fe^2(OH)^6 + y C^{12}H^{22}O^{11}$, einer Formel, in der x und y bisher nicht näher bekannte Werthe repräsentiren. Das Eisensaccharat enthält ausser wechselnden Mengen mechanisch beigemischten Natriumcarbonats oder Aetznatrons auch eine kleine Quantität vielleicht chemisch gebundenen Natrons [1,5 Thle. Na^2O, oder weniger, auf 100 Thle. $Fe^2(OH)^6$], welches anscheinend für die Löslichkeit des eigentlichen Eisensaccharats: $x Fe^2(OH)^6 + y C^{12}H^{22}O^{11}$, in Wasser erforderlich ist.

Die wässerige Lösung des Eisensaccharates zeigt gegen Reagentien ein wesentlich anderes Verhalten als die Lösungen der gewöhnlichen Eisenoxydsalze, indem in der Eisensaccharatlösung das Eisen durch eine grosse Anzahl der gebräuchlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. So veranlassen z. B. die Lösungen der phosphorsauren, kohlensauren, arsensauren, benzoësauren, bernsteinsauren Alkalien keine Fällungen. Ferrocyankaliumlösung ruft keine blaue Fällung von Berlinerblau hervor, Rhodankaliumlösung bewirkt keine blutrothe Färbung von Rhodaneisen, ebensowenig veranlasst Gerbsäurelösung eine blauschwarze Färbung. Schwefelammonium scheidet dagegen alles Eisen aus den Lösungen des Eisensaccharates in Gestalt von Schwefeleisen ab.

Fügt man zu der Lösung des Eisensaccharates eine kleine Menge eines neutralen Salzes der Jod-, Brom-, Chlor- oder Cyanwasserstoffsäure, der Jodsäure, der Chlorsäure, der Schwefelsäure, der unterschwefligen Säure, der Salpetersäure etc., so erfolgt beim Kochen und Verdünnen der Mischung sofortige, beim Stehenlassen der concentrirten Mischung bei gewöhnlicher Temperatur, allmälige Abscheidung des gesammten Eisengehaltes in Gestalt von wasserunlöslichem Eisensaccharat.

Concentrirte Mineralsäuren, ebenso concentrirte organische Säuren bewirken eine Ueberführung des Eisensaccharates in gewöhnliches Eisenoxydsalz, ein Vorgang, der sich einestheils durch die Entfärbung der Mischung, anderentheils aber auch dadurch kundthut, dass das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien wieder nachweisbar wird.

Auch Bitterstoffe, wie Salicin, Digitalin etc., Alkaloide, besonders die des Opiums, auch ätherische Oele, scheiden aus der Eisensaccharatlösung wasserunlösliches Eisensaccharat ab.

Das Eisensaccharat werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Eisensaccharates giebt sich durch die vollständige Löslichkeit des Präparates in Wasser, durch das Klarbleiben der wässerigen Lösung beim Kochen, sowie durch das im Vorstehenden beschriebene sonstige Verhalten desselben zu erkennen. Die weitere Prüfung beschränkt sich auf eine Ermittelung des Eisengehaltes. Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt ein Eisensaccharat von einem Gehalte von 3 Proc. metallischem Eisen zur Anwendung gelangen.

Um den Gehalt des Eisensaccharates an metallischem Eisen zu bestimmen, wäge man, je nach dem schwächeren oder stärkeren Gehalte daran, 1 bis 2 g genau ab, löse in Wasser und versetze die klare Flüssigkeit mit einer zur vollständigen Fällung ausreichenden Menge Schwefelammonium. Nachdem das gebildete Schwefeleisen sich klar abgesetzt hat, sammle man dasselbe auf einem Filter und wasche es mit schwefelammoniumhaltigem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des vorhandenen Zuckers aus. Hierauf werde das auf diese Weise erhaltene, gut ausgewaschene Schwefeleisen in Salzsäure gelöst die Lösung mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und das abgeschiedene Eisenhydroxyd, wie S. 712 erörtert, als Eisenoxyd : Fe^2O^3, zur Wägung gebracht.

Die Berechnung der gefundenen Menge Eisenoxyds auf metallisches Eisen geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(160)}{Fe^2O^3} : \underset{(112)}{2\,Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x$$

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens im Eisensaccharat löse man 1 g desselben unter Erwärmen in 50 g Wasser auf, füge der Lösung 2 g trockenes Chlornatrium zu und koche fünf bis sechs Minuten lang. Der abgeschiedene braunrothe Eisenniederschlag werde hierauf auf einem Filter gesammelt und direct, ohne ihn vom Filter herunterzunehmen, in erwärmter Salzsäure gelöst. Die abfliessende Eisenchloridlösung werde sodann im Verein mit dem zum Nachwaschen des Filters verwendeten Wasser in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche gesammelt und nach dem Erkalten mit 1 g Jodkalium versetzt. Nach einstündigem Stehen bei mässiger Wärme werde schliesslich die Menge des ausgeschiedenen Jods mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung maassanalytisch bestimmt.

Unter Berücksichtigung nachstehender Gleichungen:

$$\underset{(325\,=\,112\,Fe)}{Fe^2Cl^6} + 2\,KJ = 2\,FeCl^2 + \underset{(254)}{2\,J} + 2\,KCl$$

$$\underset{(496)}{2\,(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)} + \underset{(254)}{2\,J} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$

entspricht je 1 ccm der zur Titration verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung [24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$) zu 1000 ccm] 0,0056 g metallischen Eisens.

Angenommen, 1 g Eisensaccharat habe nach obigen Angaben 5,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so würde dasselbe $5{,}4 \times 0{,}0056 = 0{,}03024$ g Fe oder 3,024 Proc. Fe enthalten.

Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4.

Moleculargewicht: 232.

(In 100 Thln., Fe: 72,41, O: 27,59.)

Das Eisenoxyduloxyd findet sich in der Natur als Magneteisenstein oder Magnetit in schwarzen, stark glänzenden, regulären Octaëdern, oder in körnig-krystallinischen oder in derben Massen. Künstlich erhält man die Verbindung in kleinen metallglänzenden Octaëdern, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. Das specifische Gewicht des krystallisirten Eisenoxyduloxydes beträgt 5,168 bis 5,18, das des Hammerschlages 5,48. Das natürlich vorkommende und auch das künstlich dargestellte Eisenoxyduloxyd ist schmelzbar und besitzt magnetische Eigenschaften (natürliche Magnete).

In concentrirter Salzsäure löst sich das Eisenoxyduloxyd zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten über Schwefelsäure undurchsichtige, gelbe, zerfliessliche Krystalle von Ferroferrichlorid: $Fe^3Cl^8 + 18 H^2O$, ausscheiden. Beim Glühen geht das Eisenoxyduloxyd in Eisenoxyd über.

Die früher als *Ferrum oxydulatum nigrum*, ferner als Eisenmohr, *Aethiops martialis*, arzneilich angewendeten Präparate bestanden aus mehr oder minder reinem Eisenoxyduloxyd. Dasselbe gilt von dem Eisenhammerschlage, welcher sich als Oxydationsproduct beim Glühen des Eisens an der Luft in dünner Schicht auf der Oberfläche desselben bildet und beim Schlagen mit dem Hammer in dünnen Blättchen davon abspringt.

Der Eisenmohr der früheren Pharmakopöen wurde durch Glühen von Eisenoxyd, welches mit Olivenöl getränkt war, in bedeckten Tiegeln bereitet. Den *Aethiops martialis* von Lemery dagegen gewann man durch Befeuchten von Eisenfeile mit Wasser und zeitweiliges Abschlämmen des unter Entwickelung von Wasserstoff gebildeten Eisenoxyduloxyds.

Ferrum oxydulatum oxydatum: $Fe^3O^4 + H^2O$.

Moleculargewicht: 250.

(In 100 Thln., Fe: 67,2, O: 25,6, H^2O: 7,2.)

Syn.: *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Aethiops martialis*, Eisenmohr.

Darstellung. Eine Lösung von 8 Thln. reinen Eisenvitriols in 240 Thln. Wassers werde mit 32 Thln. Ferrisulfatlösung vom specifischen Gewichte 1,428 bis 1,430 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ. Ed. II.* mit einem Gehalte von 10 Proc. Eisen) gemischt und unter Umrühren in ein Gemisch aus 48 Thln. 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit und 96 Thln. Wasser gegossen. Die schwach ammoniakalische Mischung — sollte dieselbe nicht ammoniakalisch sein, so ist noch etwas verdünnte Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen — ist hierauf so lange zu kochen, bis der Niederschlag schwarz und pulverig erscheint:

$$Fe^2(SO^4)^3 + FeSO^4 + 8\,NH^4.OH + x\,H^2O$$
Ferrisulfat, Ferrosulfat, Ammoniumhydroxyd, Wasser

$$= Fe^3O^4 + x\,H^2O + 4\,(NH^4)^2SO^4 + 4\,H^2O$$
Eisenoxyduloxydhydrat, Ammoniumsulfat, Wasser

Hierauf werde der Niederschlag gesammelt, mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung keine Reaction auf Schwefelsäure mehr liefert, und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so gewonnene Präparat bildet ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, magnetisches Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $Fe^3O^4 + H^2O$ entspricht.

Die Ausbeute hieran wird unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse circa 7 Thle. betragen. Die Prüfung des *Ferrum oxydulatum nigrum* ist in einer ähnlichen Weise auszuführen wie die des *Ferrum oxydatum fuscum*.

Eisensäure: H^2FeO^4? Die Eisensäure ist bisher im freien Zustande nicht dargestellt worden, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in Eisenhydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Das eisensaure Kalium: K^2FeO^4, wird gebildet beim Erhitzen von Eisenfeile mit dem doppelten Gewichte Salpeter oder durch Einleiten von Chlor in concentrirte Kalilauge, in welcher frisch gefälltes Eisenhydroxyd suspendirt ist. Durch Verdunsten der rothen Lösung im Vacuum kann das Salz in kleinen, tiefrothen Krystallen erhalten werden.

Eine Lösung von eisensaurem Kalium entsteht auch, wenn man ein Stückchen Kalihydrat in eine Lösung von Eisenchlorid bringt, einige Tropfen Brom zufügt und wenn nöthig gelinde erwärmt. Die hierbei gebildete tiefbraune Masse löst sich in Wasser mit rother Farbe. Chlorbaryum ruft in derselben einen purpurrothen Niederschlag von eisensaurem Baryum hervor. Eine Lösung von eisensaurem Calcium wird erhalten, wenn man etwas Eisenchlorid zu Chlorkalk hinzusetzt und dann mit Wasser kocht.

c. Verbindungen des Eisens mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1) Oxydul- oder Ferrosalze.

In diesen Salzen fungirt das Eisen scheinbar als ein zweiwerthiges Element: $\overset{II}{Fe}$ (vergl. S. 701 und 710).

Ferrosulfit: $FeSO^3$, entsteht neben Ferrothiosulfat: FeS^2O^3, beim Lösen von Eisenpulver in wässeriger, schwefliger Säure. Beim Stehen dieser Lösung scheidet es sich in grünlichen Krystallen aus. Auch durch Lösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in überschüssiger, wässeriger, schwefliger Säure wird es neben Ferrosulfat gebildet.

Ferrosulfat: $\overset{II}{Fe}SO^4 + 7H^2O$.

Moleculargewicht: 278.

(In 100 Thln., Fe: 20,15, S: 11,51, O: 23,02, H^2O: 45,32 oder FeO: 25,90, SO^3: 28,78, H^2O: 45,32.)

Syn.: Schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenoxydulsulfat, Eisenvitriol.

Geschichtliches. Der Eisenvitriol war in mehr oder minder reinem Zustande bereits im Alterthume bekannt, und fand zu verschiedenen Zwecken Verwendung. Häufig wurde derselbe jedoch mit Kupfervitriol und mit Alaun verwechselt. Geber (8. Jahrh.) und Albertus Magnus (13. Jahrh.) scheinen von dem Eisenvitriol schon eingehendere Kenntniss gehabt zu haben. Die Bereitungsweise desselben aus Eisen lehrte Basilius Valentinus (15. Jahrh.), die aus Schwefelkies Agricola (16. Jahrh.) kennen.

Das schwefelsaure Eisenoxydul kommt unter den Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol und Kupferwasser im Handel vor, und findet im rohen Zustande zu einer Reihe von technischen Zwecken Verwendung, so z. B. in der Färberei, in der Gerberei, zur Darstellung von Tinte, als Desinfectionsmittel etc. Das Salz findet sich in der Natur fertig gebildet vor, gebildet durch Verwitterung von Eisenkiesen: Melanterit.

Roher Eisenvitriol.

Ferrum sulfuricum crudum, Vitriolum martis crudum.

Der rohe Eisenvitriol wird häufig als Nebenproduct bei manchen chemischen Operationen gewonnen, so z. B. bei der Alaunfabrikation aus Alaunschiefer (s. dort), bei der Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure (s. S. 172) etc. Auch aus geröstetem Schwefelkies, ebenso aus den bei der Schwefelsäurefabrikation (s. S. 182) und bei der Schwefelfabrikation (s. S. 160) zurückbleibenden schwefelärmeren, sogenannten abdestillirten Kiesen, lässt sich leicht Eisenvitriol gewinnen, wenn man dieselben im angefeuchteten Zustande längere Zeit an der Luft liegen lässt, und die Masse auslaugt, sobald durch Oxydation sich eine genügende Menge von Eisenoxydulsulfat gebildet hat. Endlich gewinnt man auch Eisenvitriol durch einfaches Auslaugen der von selbst verwitterten Eisenkiese.

Grosse Mengen von rohem Eisenvitriol werden auch künstlich durch Auflösen von Eisenabfällen etc. in verdünnter roher Schwefelsäure dargestellt, die ihrerseits zuvor zu anderen Zwecken, wie z. B. zur Reinigung von Petroleum oder von Solaröl, zum Trocknen von Gasen, zur Aetherdarstellung, gedient hat.

Der rohe Eisenvitriol ist kein reines Eisenoxydulsulfat, sondern enthält meist grössere oder geringere Mengen von Magnesium-, Mangan-, Zink-, Kupfer-, Aluminiumsulfat, sowie von Basisch-Eisenoxydsulfat.

Der rohe Eisenvitriol werde in möglichst durchsichtigen, grünen, trockenen Krystallen zur Anwendung gebracht. Er löse sich in 5 Thln. Wasser zu einer blaugrünen Flüssigkeit, welche möglichst wenig durch ausgeschiedenes Basisch-Eisenoxydsulfat getrübt, und auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur wenig gebräunt wird (Kupfer).

Reiner Eisenvitriol.

Ferrum sulfuricum purum, Vitriolum martis purum.

Darstellung. 30 Thle. englischer Schwefelsäure werden unter Umrühren mit 120 Thln. destillirten Wassers gemischt, das Gemisch 24 Stunden bei Seite gestellt, alsdann klar von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abgegossen und die letzten trüben Antheile desselben filtrirt. Die auf diese Weise gewonnene verdünnte Schwefelsäure giesse man auf 20 Thle. Eisendrehspäne, welche sich in einem Kolben oder in einer Schale befinden. Sobald die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nachlässt, erwärme man das Gefäss im Wasserbade, bis die Gasentwickelung aufgehört hat:

Fe	$+$	H^2SO^4	$+$	$7H^2O$	$=$	$(FeSO^4 + 7H^2O)$	$+$	$2H$
Eisen		Schwefelsäure		Wasser		Eisenoxydulsulfat		Wasserstoff
(56)		(98)				(278)		

Die heisse Eisenvitriollösung ist sodann durch ein mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtetes Filter in ein Gefäss, welches ein Gemisch aus 0,8 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure und 1,6 Thln. Wasser enthält, zu filtriren, und hierauf zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden giesse man die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen ab, und dampfe dieselbe im Wasserbade ein, um sie von Neuem zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Letztere Operationen sind jedoch nur so lange fortzusetzen, als sich noch wohlausgebildete, blaugrüne Krystalle abscheiden. Die letzte Mutterlauge werde verworfen. Anstatt die Mutterlauge weiter einzudampfen, kann man derselben auch wieder rohe Schwefelsäure und etwas Wasser zufügen und sie alsdann auf eine neue Portion Eisendrehspäne giessen, um letztere damit aufs Neue bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung zu erwärmen. Die auf diese Weise abermals gesättigte Eisenvitriollösung werde ebenfalls heiss in etwas verdünnte Schwefelsäure — $^1/_{25}$ der neu zugesetzten concentrirten Schwefelsäure enthaltend — hineinfiltrirt, und sodann der Krystallisation überlassen. Dieselbe Operation lässt sich mit überschüssigem Eisen mehrfach wiederholen. Die so gewonnenen Krystalle von Eisenoxydulsulfat werden nach dem Zerbröckeln auf einem Trichter, welcher lose mit einem Glasstabe verstopft ist, gesammelt, und nach dem vollständigen Abtropfen mit Alkohol von 90 Proc. behandelt. Zu diesem Behufe verschliesse man den Trichter unten mit einem Korke und giesse so viel Alkohol in denselben, dass die darauf befindlichen Krystalle vollständig davon bedeckt werden. Nach Verlauf mehrerer Stunden entferne man den Kork, lasse den Alkohol möglichst abfliessen und breite die Krystalle auf Fliesspapier aus, um sie schliesslich im vollkommen lufttrockenen Zustande in gut verschliessbare Gefässe zu bringen.

Der Zusatz freier Schwefelsäure zu der filtrirten Eisenvitriollösung verzögert die Oxydation derselben. Die Behandlung der gut abgetropften Eisenvitriolkrystalle mit Alkohol bezweckt die Entfernung des etwa an der Oberfläche derselben gebildeten Eisenoxydsulfats, welches von dem Alkohol gelöst wird; gleichzeitig wird hierdurch die Haltbarkeit des Präparates bedeutend erhöht. Die theoretische Ausbeute an krystallisirtem Eisenoxydulsulfat: $FeSO^4 + 7H^2O$, beträgt aus 20 Thln. Eisen 99,28 Thle.:

$$\underset{(56)}{Fe} : \underset{(278)}{FeSO^4 + 7H^2O} = 20 : x; \; x = 99{,}28.$$

In praxi wird die Ausbeute weniger betragen, da das angewendete Eisen nie rein ist und die letzten Mutterlaugen keine brauchbaren Krystalle mehr liefern.

Eigenschaften. Das reine Eisenoxydulsulfat bildet durchsichtige, blaugrüne Krystalle des monoklinen Systems von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmacke. Das krystallisirte Salz löst sich bei 15° in 1,43 Thln. Wasser, bei 100° in 0,3 Thln.; in Alkohol und in Aether ist dasselbe unlöslich. Das specifische Gewicht des Eisenoxydulsulfats beträgt 1,9. Beim Liegen an trockener Luft verwittern die Krystalle des Eisenvitriols bei 30° bis 40° und überziehen sich in Folge dessen mit einer weissen Schicht wasserärmeren Salzes. Bei 100° getrocknet, verliert das krystallisirte Salz nur 6 Mol. Wasser, das siebente Molecül geht erst bei 300° weg. Das wasserfreie Salz besitzt eine weisse Farbe, färbt sich aber bei Berührung mit Wasser wieder grün. Beim Liegen an feuchter Luft nimmt der wasserfreie Eisenvitriol allmälig wieder 6 Mol. Wasser auf. Im feuchten Zustande absorbiren die Krystalle des Eisenvitriols Sauerstoff aus der Luft und bekleiden sich in Folge dessen mit einer gelbbraunen Schicht von Basisch-Eisenoxydsulfat. Aehnlich verhält sich auch die wässerige Lösung derselben.

Bei Glühhitze wird das wasserfreie Salz zerlegt in Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid (s. Pyroschwefelsäure S. 194).

Das reine Eisenoxydulsulfat besitzt ebenso wie seine Auflösung in luftfreiem Wasser kaum eine saure Reaction. Erst in dem Maasse, wie durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Eisenoxydulsulfat Basisch-Eisenoxydsulfat gebildet wird, tritt eine mehr oder minder starke saure Reaction, bedingt durch einen Gehalt an freier Schwefelsäure, ein, z. B.:

$$2(FeSO^4 + 7H^2O) + O = Fe^2\begin{cases}SO^4\\(OH)^4\end{cases} + H^2SO^4 + 11H^2O.$$

Verdunstet man eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Eisenoxydulsulfat im luftleeren Raume, so erhält man zunächst normale Krystalle, welche 7 Mol. Krystallwasser enthalten, allmälig scheiden sich jedoch auch Krystalle mit 5 Mol. und schliesslich solche mit 4 Mol. Krystallwasser aus. Bei dem Verdunsten von Eisenvitriollösungen, die mit sehr viel freier Schwefelsäure versetzt sind, entstehen unter Umständen sogar noch wasserärmere Salze, welche nur 2 bezüglich 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Mit Zink- und Magnesiumsulfat, ebenso auch mit Kupfersulfat (s. dort) vereinigt sich das Ferrosulfat zu isomorphen Krystallmischungen. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums verbindet sich das Ferrosulfat zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, z. B. $FeSO^4 + K^2SO^4 + 6 H^2O$; $FeSO^4 + Na^2SO^4 + 4 H^2O$; $FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6 H^2O$. Letztere Verbindungen entstehen beim Eindampfen der wässerigen Auflösung gleicher Molecüle der Componenten zur Krystallisation.

Concentrirte Schwefelsäure (9 Vol.) scheidet aus concentrirter Eisenvitriollösung (1 Vol.) ein weisses, wenig beständiges Pulver von Ferropyrosulfat: FeS^2O^7, aus.

Specifisches Gewicht wässeriger Ferrosulfatlösung bei 15° C.:

Proc. $FeSO^4 + 7 H^2O$:	5	10	15	20	25	30	35	40
Specifisches Gewicht:	1,027	1,054	1,082	1,112	1,143	1,174	1,206	1,239

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des reinen Eisenvitriols ergiebt sich schon durch die blaugrüne Farbe der Krystalle; ein grasgrün oder gelbgrün gefärbtes Präparat enthält stets beträchtlichere Mengen von Eisenoxydsalz. In Wasser sei das Salz zu einer nur sehr wenig trüben, auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure sich vollkommen klärenden, blaugrün gefärbten Flüssigkeit löslich.

Die im Verhältnisse von 1 : 2 in luftfreiem Wasser bereitete Eisenvitriollösung zeige nur sehr schwach saure Reaction.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes in der zweifachen Menge Wassers (aus etwa 1 g bereitet) zeige auf Zusatz eines gleichen Volums gesättigten Schwefelwasserstoffwassers nur eine sehr geringe weissliche Trübung von Schwefel, der in Folge eines Gehaltes an Oxydsalz abgeschieden wird:

$$Fe^2(SO^4)^3 + H^2S = 2 FeSO^4 + H^2SO^4 + S$$

$Fe^2(SO^4)^3$	+	H^2S	=	$2 FeSO^4$	+	H^2SO^4	+	S
Eisenoxydsulfat		Schwefelwasserstoff		Eisenoxydulsulfat		Schwefelsäure		Schwefel

Eine mehr oder minder starke Braunfärbung würde auf die Anwesenheit von Kupfer hinweisen. Eine andere, aus etwa 2 g des zu prüfenden Salzes bereitete Lösung werde mit Salpetersäure oxydirt und alsdann die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat sei vollkommen farblos — Kupfergehalt zeigt sich durch eine bläuliche Färbung an — und erleide auf Zusatz von Schwefelammoniumlösung keine Trübung oder Fällung: Zink, Kupfer. Ein anderer Theil dieses ammoniakalischen Filtrates werde mit Natriumphosphatlösung versetzt; es trete auch nach längerem Stehen keine körnig-krystallinische Abscheidung ein: Magnesiumsalz. Ein dritter Theil des ammoniakalischen Filtrates werde zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht; derselbe verflüchtigt sich vollständig, wenn das Präparat keine Alkalisalze etc. enthält.

Zur Bestimmung des Gehaltes an $FeSO^4 + 7 H^2O$ im Eisenvitriol wäge man eine Durchschnittsprobe desselben (0,5 bis 1 g) genau ab, löse sie in verdünnter Schwefelsäure (20 bis 40 g) und versetze die mit der sechs- bis siebenfachen Menge Wasser verdünnte Lösung mit soviel titrirter Kaliumpermanganatlösung (s. dort), bis eine bleibende blassrosa Färbung eintritt. Nach der Gleichung:

$$10\,(FeSO^4 + 7\,H^2O) + K^2Mn^2O^8 + 8\,H^2SO^4$$
Ferrosulfat (2780) + Kaliumpermanganat (316) + Schwefelsäure

$$= 5\,[Fe^2(SO^4)^3] + 2\,MnSO^4 + K^2SO^4 + 78\,H^2O$$
Ferrisulfat + Mangansulfat + Kaliumsulfat + Wasser

entsprechen 316 g $K^2Mn^2O^8$ 2780 g $(FeSO^4 + 7\,H^2O)$. Nach der *Pharm. germ. Ed. II.* soll der Eisenvitriol wenigstens 98,5 Proc. $(FeSO^4 + 7\,H^2O)$ enthalten.

Durch Alkohol präcipitirter Eisenvitriol.

Ferrum sulfuricum alcoholisatum s. alcoholo praecipitatum, Ferrum sulfuricum Pharm. germ. Ed. II.

Darstellung. 100 g frisch bereiteten, krystallisirten Eisenvitriols werden in 20 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 150 g heissen Wassers gelöst und die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten unter Umrühren in 300 g Alkohol von 90 bis 91 Proc. gegossen. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Eisenvitriols trenne man möglichst bald die überstehende saure Flüssigkeit durch Abgiessen, sammle alsdann den Krystallbrei auf einem mit Alkohol durchfeuchteten Filter und wasche denselben nach dem Abtropfen noch so lange mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus, bis Lackmuspapier von dem Abtropfenden nicht mehr geröthet wird. Der so gewonnene Krystallbrei von Eisenoxydulsulfat werde gepresst und sodann bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier, unter häufigem Umwenden desselben, so lange (am besten im directen Sonnenlichte) getrocknet, bis kein Geruch nach Alkohol mehr wahrzunehmen ist, und das Präparat an trockenem Fliesspapier nicht mehr haftet. Hierauf werde es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Eigenschaften. Das so bereitete bläulich-weisse Krystallmehl von Eisenvitriol entspricht in seiner Zusammensetzung ebenfalls der Formel $FeSO^4 + 7\,H^2O$. Es zeichnet sich vor dem krystallisirten Eisenvitriol durch eine grössere Haltbarkeit aus. Die Prüfung dieses Präparates ist wie die des krystallisirten Eisenvitriols auszuführen.

Entwässerter Eisenvitriol.

Ferrum sulfuricum siccum Pharm. germ. Ed. II.

Darstellung. Eine beliebige Menge Eisenoxydulsulfats werde zu einem groben Pulver zerrieben und zwischen Fliesspapier in dünner Schicht an einem etwa 30° warmen Orte ausgebreitet, bis die Krystallpartikelchen oberflächlich verwittert sind. Eine Wärme über 40° ist zu vermeiden, da sonst das Salz schmilzt. Den in der angegebenen Weise theilweise entwässerten Eisenvitriol erwärme man schliesslich noch unter zeitweiligem Umrühren in einer Porcellanschale im Wasserbade auf etwa 100°, bis er in eine weissliche Masse verwandelt ist. Hierauf zerreibe man das Präparat zu einem feinen Pulver und bewahre es in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Auch durch directes Erhitzen des krystallisirten Ferrosulfats in einer Porcellanschale im Wasserbade, bis ein Gewichtsverlust von 35 bis 36 Proc. eingetreten ist, lässt sich der entwässerte Eisenvitriol darstellen.

Eigenschaften. Das in vorstehend beschriebener Weise dargestellte Salz entspricht der Zusammensetzung $FeSO^4 + H^2O$, dasselbe enthält somit nur noch 1 Mol. oder 10,6 Proc. Krystallwasser. Der entwässerte Eisenvitriol bildet ein grünlich-weisses Pulver, welches in Wasser langsam aber vollständig löslich ist.

100 g krystallisirter Eisenvitriol liefern 61,15 g dieses entwässerten Salzes:

$$\underset{(278)}{(FeSO^4 + 7\,H^2O)} : \underset{(170)}{(FeSO^4 + H^2O)} = 100 : x;\; x = 61{,}15.$$

Die Prüfung des *Ferrum sulfuricum siccum* ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die des *Ferrum sulfuricum cryst.* Nach der *Pharm. germ. Ed. II.* soll es 82,57 bis 84,17 Proc. $FeSO^4$ enthalten.

Ammonium-Ferrosulfat: $\overset{II}{Fe}SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6\,H^2O$.

Moleculargewicht: 392.

(In 100 Thln., Fe: 14,28, S: 16,33, O: 32,65, N: 7,14, H: 2,04, H^2O : 27,56 oder: FeO : 18,37, $(NH^4)^2O$: 13,26, SO^3 : 40,81, H^2O : 27,56.)

Syn.: *Ferro-ammonium sulfuricum*, *Ferrum sulfuricum ammoniatum*, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, Ferro-Ammoniumsulfat.

Darstellung. 100 Thle. reiner Eisenvitriol und 47,5 Thle. Ammoniumsulfat werden nach Zusatz von 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure in 200 Thln. heissen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die aus der erkalteten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier zu trocknen. Durch Abdampfen der von den Krystallen getrennten Mutterlauge kann eine zweite Krystallisation erzielt werden. An Stelle von 47,5 Thln. trocknen Ammoniumsulfats kann man auch 123 Thle. Ammoniaklösung von 10 Proc. NH^3 mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiren und in dieser Flüssigkeit unter Anwendung von Wärme 100 Thle. reinen Eisenvitriols und 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure auflösen.

Zur Darstellung des Ammonium-Ferrosulfats für maassanalytische Zwecke empfiehlt Fresenius folgendes Verfahren. Ein Gemisch aus 2 Thln. Wasser und 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure werde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit einem mässigen Ueberschusse von metallischem Eisen (auf 3 Thle. H^2SO^4 2 Thle. Eisennägel) bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung erwärmt und der andere Theil mit pulverisirtem Ammoniumcarbonat in der Wärme neutralisirt. Beide Lösungen werden hierauf heiss, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, gesondert durch Filter filtrirt, die mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet sind, sodann gemischt und bis zum Erkalten umgerührt. Nach mehrstündigem Stehen werde hierauf das ausgeschiedene bläulich-weisse Krystallpulver auf einem Saugfilter gesammelt, durch Absaugen von Mutterlauge möglichst befreit und mit einem Gemisch aus 2 Thln. Alkohol und 1 Thle. Wasser wenig nachgewaschen. Alsdann werde

das krystallinische Pulver zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur so lange getrocknet, bis es auf einem trockenen Uhrglase nicht mehr anhaftet und schliesslich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die Lösung dieses Salzes in Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, werde durch Rhodankalium nicht roth gefärbt.

Eigenschaften. Das Eisenoxydul-Ammoniumsulfat bildet grünliche, luftbeständige, monokline Krystalle, welche mit denen des Magnesium-Ammoniumsulfats isomorph sind.

Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,813. In kaltem Wasser löst sich das Eisenoxydul-Ammoniumsulfat im Verhältnisse von 1:4. Von heissem Wasser wird es in noch reichlicherer Menge gelöst, nicht dagegen von Alkohol.

Wegen seiner Luftbeständigkeit dient das Ferro-Ammoniumsulfat an Stelle des Eisenvitriols zu maassanalytischen Zwecken.

Ferronitrat: $Fe(NO^3)^2$, wird als ein sehr unbeständiges Salz erhalten durch Zersetzung von Ferrosulfat mit Baryumnitrat. Neben Ammoniumnitrat wird es beim Lösen von Eisen in kalter, verdünnter Salpetersäure gebildet.

Ferrohypophosphit, *Ferrum hypophosphoricum:* $Fe(H^2PO^2)^2 + 6H^2O$, bildet grünliche, octaëdrische, sehr wenig beständige Krystalle. Es bildet sich beim Lösen von Eisenpulver in unterphosphoriger Säure, sowie durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Eisenvitriol. Die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung ist im Vacuum zu verdunsten.

Ferrophosphat: $\overset{II}{Fe^3}(PO^4)^2$.

Syn.: *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, phosphorsaures Eisen, Eisenoxydulphosphat, phosphorsaures Eisenoxydul.

Das Ferrophosphat findet sich in der Natur als Vivianit: $Fe^3(PO^4)^2 + 8H^2O$, in bläulichen, monoklinen Blättchen.

Darstellung. Eine filtrirte Auflösung von 3 Thln. reinen Eisenvitriols in 18 Thln. Wassers werde unter Umrühren in eine klare Lösung von 4 Thln. gewöhnlichen Natriumphosphats in 16 Thln. Wasser gegossen.

Der entstandene Niederschlag von Eisenoxydulphosphat ist sofort auf einem Filter zu sammeln und so lange mit kaltem destillirtem Wasser auszuwaschen, bis im Filtrate durch Chlorbaryumlösung keine Reaction auf Schwefelsäure mehr erzeugt wird. Hierauf werde der Niederschlag gepresst, zerkleinert und bei einer Temperatur, welche 25° nicht übersteigt, getrocknet.

Beim Zusammenbringen von Eisenoxydulsulfat und Natriumphosphat in obigen Mengenverhältnissen, entsprechend 3 Mol. des ersteren auf etwas mehr als 3 Mol. des letzteren, entsteht zunächst ein rein weisser Niederschlag von Eisenoxydulphosphat. Bei Anwendung von 3 Mol. Eisenoxydulsulfat auf 2 Mol. Natriumphosphat, wird nicht alles Eisen als Phosphat abgeschieden, da die freie Schwefelsäure, welche bei der Umsetzung jener beiden Salze gebildet wird, einen Theil des Eisenphosphats in Lösung hält:

$$3(FeSO^4 + 7H^2O) + 2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)$$

Eisenoxydulsulfat (834) — Natriumphosphat (716)

$$= [Fe^3(PO^4)^2 + xH^2O] + 2Na^2SO^4 + H^2SO^4$$

Eisenoxydulphosphat — Natriumsulfat — Schwefelsäure

Wendet man dagegen auf 3 Mol. $FeSO^4 + 7H^2O$, 4 Mol. $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ an, so findet eine vollständige Abscheidung des Eisens in Gestalt von $Fe^3(PO^4)^2$ statt, obschon auch hier die Mischung saure Reaction, in Folge der Bildung von saurem Natriumphosphat: NaH^2PO^4, annimmt. Bei Berührung mit der Luft nimmt das frisch gefällte, weisse Eisenoxydulphosphat mehr und mehr eine bläuliche Farbe an, indem es eine theilweise Umwandlung in Eisenoxydphosphat und in Eisenoxyduloxyd erleidet:

$$6\overset{II}{Fe^3}(PO^4)^2 + 8O = 6\overset{III}{Fe^2}(PO^4)^2 + 2Fe^3O^4$$

Eisenoxydulphosphat — Sauerstoff — Eisenoxydphosphat — Eisenoxyduloxyd.

Je mehr daher das Präparat graublau gefärbt ist, um so mehr enthält es an Eisenoxydphosphat und an Eisenoxyduloxyd.

Das früher officinelle Eisenoxydulphosphat bildet ein mehr oder minder blaugraues, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich beim Erwärmen grünlich-grau, bei stärkerer Hitze graubraun färbt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Säuren.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch die möglichst helle Farbe und die leichte Löslichkeit desselben in verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung werde auf Zusatz von Chlorbaryum gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt. Die weitere Prüfung werde entsprechend derjenigen des Eisenvitriols (s. oben) ausgeführt.

Ammonium-Ferrophosphat: $NH^4FePO^4 + H^2O$, bildet blass-grünliche, in Wasser unlösliche, luftbeständige Blättchen. Zur Darstellung desselben setze man zu einer heissen, frisch bereiteten Lösung von 14 Thln. Eisen in 72 Thln. Salzsäure von 25 Proc. etwas wässerige schweflige Säure und hierauf die ausgekochte heisse Lösung von 100 Thln. Zweibasisch-Natriumphosphat. Alsdann setze man sofort soviel Ammoniak zu der Mischung, bis dieselbe schwach ammoniakalisch ist, und stelle sie dann gut verstopft bei Seite. Nachdem sich das zunächst gebildete Ferrophosphat in glänzende, grünliche Blättchen von Ammonium-Ferrophosphat verwandelt hat, sammle man letztere, wasche sie aus und trockne sie bei mässiger Wärme.

Ferropyrophosphat, bereitet durch Fällung von Ferrosulfat- mit Natriumpyrophosphatlösung bildet einen weissen, schnell grün und endlich braun werdenden Niederschlag.

Ferroarsenit entsteht als grünlicher, leicht zersetzbarer Niederschlag beim Fällen von Ferrosulfat mit möglichst neutraler Lösung von As^2O^3 in Ammoniak. Ferroarsenat: $Fe^3(AsO^4)^2 + 6H^2O$, wird entsprechend dem Ferrophosphat dargestellt. Weisser Niederschlag.

Ferroborat wird als weisser, leicht zersetzlicher Niederschlag durch Fällung von Ferrosulfat- mit Boraxlösung erhalten.

Ferrocarbonat: $\overset{\text{II}}{Fe}CO^3$.

Moleculargewicht: 116.

(In 100 Thln., Fe: 48,28, C: 10,34, O: 41,38 oder FeO: 62,07, CO^2: 37,93.)

Syn.: Kohlensaures Eisen, kohlensaures Eisenoxydul, Eisenoxydulcarbonat.

Das Ferrocarbonat findet sich in der Natur in farblosen oder in gelben bis gelbbraunen, hexagonalen Krystallen, meist gekrümmten Rhomboëdern, und führt dann den Namen Spatheisenstein. Im unreinen Zustande findet es sich auch in dem kugel- oder nierenförmigen Sphärosiderit. Das naturelle Ferrocarbonat enthält meist kleinere oder grössere Mengen von Mangancarbonat, häufig auch von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Gelöst in kohlensäurehaltigem Wasser kommt das Ferrocarbonat ferner in den natürlichen Eisenwässern, den sogenannten Stahlquellen oder Eisensäuerlingen, vor. Das künstlich durch Fällung von Eisenoxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien bereitete Salz besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Der bei der Fällung zunächst entstehende weisse Niederschlag von Eisenoxydulcarbonat nimmt alsbald bei Berührung mit der Luft und mit lufthaltigem Wasser eine schmutzig-grüne Farbe von gebildetem Eisenoxyduloxyd an, welche schliesslich in Rothbraun, in Folge der Bildung von Eisenhydroxyd, übergeht:

$$3\,FeCO^3 + O + x\,H^2O = Fe^3O^4 + x\,H^2O + 3\,CO^2;$$
$$2\,Fe^3O^4 + O + 9\,H^2O = 3\,Fe^2(OH)^6.$$

Auch das in den natürlichen Eisenwässern gelöste Eisenoxydulcarbonat erleidet beim Stehen derselben an der Luft eine ähnliche Umwandlung, indem sich allmälig Eisenhydroxyd abscheidet:

$$2\,FeCO^3 + O + 3\,H^2O = Fe^2(OH)^6 + 2\,CO^2.$$

Um die Haltbarkeit des künstlich bereiteten Eisenoxydulcarbonats zu erhöhen, lässt die *Pharm. germ.* dasselbe mit Zucker versetzt zur Anwendung bringen.

Zuckerhaltiges Ferrocarbonat (*Pharm. germ. Ed. II.*).

Ferrum carbonicum saccharatum.

Geschichtliches. Das zuckerhaltige Eisenoxydulcarbonat ist zuerst von Blaud und Vallet als *Massa pilularum*-Blaud oder -Valletti arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Eine Lösung von 100 Thln. reinen Eisenvitriols in 400 Thln. heissen Wassers werde unter Umschwenken in eine geräumige Flasche, welche eine Lösung von 70 Thln. Natriumbicarbonat in 1000 Thln. lauwarmen Wassers enthält, gegossen, dann die Flasche mit heissem destillirtem Wasser vollständig

gefüllt, und schliesslich nach dem Umschütteln das Gemisch lose verschlossen zum Absetzen bei Seite gestellt:

$$(FeSO^4 + 7H^2O) + 2NaHCO^3$$
Eisenoxydulsulfat (278) + Natriumbicarbonat (168)

$$= FeCO^3 + Na^2SO^4 + CO^2 + 8H^2O$$
Eisenoxydulcarbonat (116) + Natriumsulfat + Kohlensäureanhydrid + Wasser.

Nach dem Absetzen des Niederschlages werde die überstehende klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgesogen, die Flasche von Neuem mit möglichst luftfreiem destillirtem Wasser gefüllt, und das Gemisch nach dem Umschütteln wieder zum Absetzen bei Seite gestellt. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis die abgehobene klare Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammle man den Niederschlag auf einem Colatorium, mische ihn, nachdem er durch Abtropfenlassen und Pressen möglichst von Wasser befreit worden ist, in einer Porcellanschale mit 20 Thln. gepulverten Milchzuckers und 60 Thln. gepulverten Rohrzuckers, bringe die Mischung so schnell als möglich im Wasserbade zur Trockne, zerreibe den Rückstand zu einem feinen Pulver und mische demselben noch soviel trockenen Rohrzuckerpulvers zu, dass das Gesammtgewicht 200 Thle. beträgt.

Das auf diese Weise gewonnene, 200 g betragende Präparat müsste der Theorie nach 41,7 g $FeCO^3$ enthalten:

$$\underset{(278)}{(FeSO^4 + 7H^2O)} : \underset{(116)}{FeCO^3} = 100 : x;\ x = 41{,}7.$$

In praxi enthält es circa 10 Proc. Eisen.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete zuckerhaltige Eisenoxydulcarbonat ist ein grünlich-graues Pulver von süssem, schwach eisenartigem Geschmacke. Beim Uebergiessen mit Salzsäure löst es sich unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Bei sorgfältiger Bereitung besitzt das Präparat einen Eisengehalt, welcher etwa 20,8 Proc. Eisenoxydulcarbonat: $FeCO^3$, entspricht, obschon ein Theil des letzteren sich bei der Darstellung in Eisenoxyduloxyd, beziehungsweise Eisenhydroxyd, verwandelt hat (s. oben).

Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des zuckerhaltigen Eisenoxydulcarbonats ergiebt sich zunächst durch die grau-grüne Farbe — ein braungefärbtes Präparat werde verworfen — und die Löslichkeit desselben in verdünnter Salzsäure unter starkem Brausen. Die auf diese Weise erzielte salzsaure Lösung des zu prüfenden Präparates werde durch Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: schwefelsaures Salz. Der Gehalt an Eisen ist in analoger Weise wie der des zuckerhaltigen Eisenhydroxyds zu bestimmen (siehe S. 746). Entspricht der Gehalt des zu untersuchenden Präparates 10 Proc. metallischen Eisens, so liefert 1 g desselben 0,142 g Eisenoxyd, Fe^2O^3:

$$\underset{(112)}{2Fe} : \underset{(160)}{Fe^2O^3} = 0{,}1 : x;\ x = 0{,}142.$$

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisengehalts werde 1 g des zu untersuchenden *Ferrum carbonicum saccharatum* mit 50 ccm Wasser und 10 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt zum Kochen erhitzt und die Mischung fünf Minuten lang im Kochen erhalten. Hierauf werden 5 g trockenes Kochsalz zugesetzt und die Mischung abermals fünf Minuten lang im schwachen Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag ist sodann auf einen Filter zu sammeln, nach dem Abtropfen, ohne ihn vom Filter herunterzunehmen, in heisser Salzsäure zu lösen, das Filter gut nachzuwaschen und das in dem Filtrate enthaltene Eisenchlorür durch Erhitzen mit etwas Kaliumchlorat zu oxydiren. Nachdem das Chlor vollständig verjagt ist, werde die erkaltete Lösung mit 2 g Jodkalium versetzt und nach einstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mittelst $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung titrirt. 1 ccm letzterer Lösung entspricht 0,0056 g Eisen (vergl. S. 746).

Angenommen, 1 g *Ferrum carbonicum saccharatum* habe unter obigen Bedingungen 17 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration verbraucht, so enthielte dasselbe 17 × 0,0056 = 0,0952 = 9,52 Proc. Eisen.

2) Eisenoxyd- oder Ferrisalze.

In den Eisenoxyd- oder Ferrisalzen fungirt das Eisen scheinbar als ein dreiwerthiges Element: $\overset{III}{Fe}$. Meist sind die Wasserstoffatome der Säuren, von denen sich die betreffenden Salze ableiten, durch 2 At. Eisen, welche dann einen sechswerthigen Atomcomplex bilden, ersetzt (s. S. 701 u. 710).

Ferrisulfit. Eisenoxydsalzlösungen werden durch Alkalisulfitlösung roth gefärbt, ebenso löst sich frisch gefälltes Eisenhydroxyd in der Kälte in wässeriger schwefliger Säure zu einer rothen, $Fe^2(SO^3)^3$ enthaltenden Flüssigkeit. Letztere wird jedoch unter Bildung von Ferrosulfit und Ferrodithionat bald entfärbt:

$$Fe^2(SO^3)^3 = FeSO^3 + FeS^2O^6.$$

Ferrisulfat: $\overset{III}{Fe}{}^2(SO^4)^3$.

Moleculargewicht: 400.

(In 100 Thln., Fe: 28,0, S: 24,0, O: 48,0 oder Fe^2O^3: 40,0, SO^3: 60,0.)

Syn.: *Ferrum sulfuricum oxydatum*, schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenoxydsulfat.

Das Ferrisulfat findet sich bei Capiapo in Chile in hexagonalen, tafelförmigen Krystallen, welche 9 Mol. Krystallwasser enthalten und den Namen Coquimbit führen. Künstlich wird dasselbe dargestellt durch Oxydation von Ferrosulfat mittelst Salpetersäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Darstellung. 100 Theile reinen Eisenvitriols werden in einer geräumigen, nur zur Hälfte gefüllten Porcellanschale in 100 Thln. destillirten Wasser und 17,5 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Hierauf

erhitze man die Flüssigkeit im Sandbade bis zum Kochen und füge unter Umrühren in kleinen Portionen 25 Thle. reiner Salpetersäure oder so viel davon zu, bis alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt ist:

$$\underset{\substack{\text{Ferrosulfat}\\(1668)}}{6(FeSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(294)}}{3H^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\(126\,=\,420\text{ von }30\text{ Proc.})}}{2HNO^3}$$

$$= \underset{\substack{\text{Ferrisulfat}\\(1200)}}{3Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser.}}{46H^2O}$$

Beim Zufügen von Salpetersäure zu der heissen Lösung von Ferrosulfat und Schwefelsäure nimmt zunächst die Flüssigkeit eine braun-schwarze Farbe an in Folge der Bildung einer Verbindung, welche das noch unveränderte Eisenoxydulsalz mit dem aus der Salpetersäure erzeugten Stickoxyd eingeht, bis plötzlich nach Zusatz einer zur vollständigen Oxydation ausreichenden Salpetersäuremenge die ganze Menge des Stickoxyds unter Aufschäumen und Bildung rother Dämpfe — in Folge der Oxydation des Stickoxyds zu Untersalpetersäure: NO^2, — frei wird. Die anfänglich braunschschwarz gefärbte Flüssigkeit nimmt alsdann eine rothbraune Färbung an. Obschon diese plötzliche Veränderung der Farbe zur Genüge die vollständige Umwandlung alles Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz anzeigt, so kann man sich weiter noch hiervon überzeugen, indem man eine Probe der Eisenlösung, nach der Verdünnung mit Wasser, mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung versetzt, wodurch noch vorhandenes Eisenoxydulsalz sich durch eine Blaufärbung — Turnbull's Blau — anzeigen würde.

Um aus dieser Lösung die überschüssige Salpetersäure vollständig zu entfernen (durch einfaches Eindampfen ist dies nur schwer zu erreichen), dampfe man die nach obigen Angaben erhaltene Lösung im Wasserbade bis auf etwa 100 Thle. ein, löse den harzartigen Verdampfungsrückstand in 60 Thln. heissen Wassers und füge der nahezu zum Kochen erhitzten Lösung abwechselnd gelöstes Ferrosulfat und Salpetersäure zu, bis weder Eisenoxydulsalz, noch Salpetersäure mehr nachzuweisen ist. Hierauf ist das vorhandene Basisch-Ferrisulfat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auf das normale Maass (vgl. Prüfung) zurückzuführen.

Bei dem Eindampfen der auf diese Weise erzielten wässerigen Lösung bleibt das Ferrisulfat zunächst als ein braungelber Syrup zurück, aus dem sich erst bei längerem Stehen das reine Salz als eine weisse, wasserfreie, krystallinische Masse ausscheidet, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch von Neuem zu einem gelbrothen Syrup zerfliesst. Fügt man zu der wässerigen Auflösung des Eisenoxydsulfats Ammoniak in geringerer Menge als zur vollständigen Zerlegung in Eisenhydroxyd und Ammoniumsulfat erforderlich ist, so scheidet sich ein brauner Niederschlag von basischem Salz ab, dessen Zusammensetzung je nach den angewendeten Mengenverhältnissen eine verschiedene ist. Aehnliche Verbindungen entstehen auch, wenn feuchtes Eisenoxydulsulfat oder dessen Lösung längere Zeit an der Luft aufbewahrt wird, ebenso auch als Absatz aus natürlichen Vitriolwässern (Vitriolocker, Grubenschlamm). Auch die in der Natur als Karphosiderit, Raimondit, Pissophan, Fibroferrit, Copiapit etc. sich findenden Verbindungen bestehen aus Basisch-Eisenoxydsulfat.

Ferrisulfatlösung.

Syn.: *Liquor ferri sulfurici oxydati*, *Pharm. germ. Ed. II.*, flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd.

Darstellung. 80 Thle. Ferrosulfat, 40 Thle. Wasser, 15 Thle. reiner concentrirter Schwefelsäure und 18 Thle. Salpetersäure von 30 Proc. werden in einem mit Trichter verschlossenen Kolben, welcher von der Mischung $^2/_3$ angefüllt sein kann, so lange im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit klar und von brauner Farbe geworden ist, sowie ein Tropfen derselben, nach der Verdünnung mit Wasser, durch frisch bereitete Ferricyankaliumlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Die Flüssigkeit werde hierauf in einer tarirten Porcellanschale auf 100 Thle. eingedampft, hierauf von Neuem in Wasser gelöst und diese Operationen so lange fortgesetzt, bis keine Salpetersäure mehr darin nachzuweisen ist. Schliesslich bringe man die Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf 160 Thle.

Obschon die nach obigen Angaben verwendete Salpetersäuremenge der Theorie nach zur Oxydation des Ferrosulfats nicht ausreicht (vgl. S. 760), so findet unter jenen Bedingungen (im Kolben) nicht allein vollständige Oxydation statt, sondern die Mischung enthält sogar nach Beendigung derselben noch Salpetersäure im Ueberschuss. Die Ursache hiervon liegt darin, dass das gebildete Stickoxyd zum Theil zu Salpetersäure regenerirt wird (vgl. S. 728). Die vollständige Entfernung der beigemengten Salpetersäure ist durch einfaches Eindampfen nur schwer zu erreichen (vgl. S. 760).

Eigenschaften. Die nach obigen Angaben gewonnene Ferrisulfatlösung bildet eine klare, bräunlich-gelbe, geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups. Sie enthält bei einem specifischen Gewicht von 1,428 bis 1,430 35,7 Proc. wasserfreien Ferrisulfats: $Fe^2(SO^4)^3$, entsprechend einem Gehalte von 10 Proc. metallischen Eisens. Die Färbung der Eisenoxydsulfatlösung ist bei weitem weniger intensiv als die der Eisenchloridlösung von gleichem Eisengehalte. Erwärmt man die officinelle Lösung des Eisenoxydsulfats, so nimmt die Färbung an Intensität zu, bis sie beim Kochen etwa der gleicht, welche eine Eisenchloridlösung von gleichem Eisengehalte in der Kälte besitzt. Beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit wieder ihre ursprüngliche Farbe an. Dieser Farbenwechsel findet vielleicht eine Erklärung in der theilweisen Zerlegung in dunkelgefärbtes Basisch-Eisenoxydsulfat und in freie Schwefelsäure, die das neutrale Sulfat in der Wärme erleidet. Bei dem Erkalten findet eine Rückbildung von neutralem Eisenoxydsulfat statt. Das Ferrisulfat zeigt noch mehr Neigung zur Bildung basischer Salze, als dies bei dem Eisenchlorid der Fall ist. Kocht man eine concentrirte wässerige Lösung von Ferrisulfat, so macht sich nur eine Rothfärbung, aber keine Abscheidung von basischem Sulfat, bemerkbar. Letztere tritt dagegen um so leichter und in um so grösseren Mengen ein, je verdünnter die Auflösung des Ferrisulfats ist. So trübt sich z. B. eine im Verhältnisse von 1 : 100 bereitete Lösung schon etwas unter 100^0 und scheidet

beim Kochen reichliche Mengen von Basisch-Ferrisulfat ab. Ist die Verdünnung der Ferrisulfatlösung eine noch grössere, so tritt Trübung und Abscheidung von basischem Salze schon weit unter 100° ein. Die Ferrisulfatlösung ist in gut verschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt — um eine Reduction zu Eisenoxydulsalz zu vermeiden — aufzubewahren.

Anwendung. Die Ferrisulfatlösung dient zur Darstellung anderer Ferriverbindungen, von *Antidotum arsenici*, als Beize etc.

Prüfung. Die Prüfung der Ferrisulfatlösung erstreckt sich auf die Ermittelung des specifischen Gewichts, sowie auf die Verunreinigungen durch Oxydulsalz, Salpetersäure, die Salze des Kupfers, des Zinks und der Alkalimetalle. Ueber den Nachweis hiervon, sowie über die Kennzeichnung des von der *Pharm. germ. Ed. II.* geforderten Gehaltes an Basisch-Ferrisulfat s. *Liquor ferri sesquichlorati*, S. 729.

Ferri- und Ferrosulfat vereinigen sich zu verschiedenen Doppelsalzen, von denen der Römerit: $Fe^2(SO^4)^3 + FeSO^4 + 12 H^2O$, und der Voltait: $2 Fe^2(SO^4)^3 + 3 FeSO^4 + 12 H^2O$, natürlich vorkommen.

Mit den Alkalisulfaten liefert das Ferrisulfat krystallisirbare Doppelsalze von der Formel:

$$Fe^2(SO^4)^3 + M^2SO^4 + 24 H^2O,$$

sogenannte Eisenalaune (M = K, Na, NH⁴). Letztere Verbindungen entstehen beim Eindampfen der wässerigen Lösung gleicher Molecüle der Componenten zur Krystallisation.

Ammonium-Ferrisulfat: $\overset{III}{Fe^2}(SO^4)^3(NH^4)^2SO^4 + 24 H^2O$.

Moleculargewicht: 964.

(In 100 Thln., Fe: 11,62, S: 13,28, O: 26,56, N: 2,90, H: 0,83, H^2O: 44,81 oder: Fe^2O^3: 16,59, $(NH^4)^2O$: 5,40, SO^3: 33,20, H^2O: 44,81.)

Syn.: *Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum*, Ammoniak-Eisenalaun, Ferri-Ammoniumsulfat, schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Darstellung. 240 Thle. Ferrisulfatlösung vom specifischen Gewicht 1,428 bis 1,430 werden mit einer Lösung von 28,4 Thln. Ammoniumsulfat in 100 Thln. Wassers gemischt und das Gemisch in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft:

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH^4)^2SO^4} = \underset{\text{Ammoniak-Eisenalaun.}}{[Fe^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4]}$$

An Stelle einer Lösung von 28,4 Thln. festen Ammoniumsulfats in 100 Thln. Wasser kann auch eine Flüssigkeit verwendet werden, welche man durch Neutralisation von 73,2 Thln. Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,960 mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Die abgeschiedenen Krystalle sind nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen, und alsdann in gut verschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt, aufzubewahren.

Eigenschaften. Der Ammoniak-Eisenalaun bildet amethystfarbene, durchsichtige, octaëdrische Krystalle, welche an der Luft oberflächlich ver-

wittern. Die Krystalle lösen sich in 3 Thln. Wassers von 15°. Die verdünnten Auflösungen des Ammoniak-Eisenalauns neigen sehr zur Zersetzung, indem sich schon bei längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, grössere oder geringere Mengen von Basisch-Ferrisulfat ausscheiden.

Prüfung. Auf einen Gehalt an Eisenoxydul-, an Zink-, Kupfer- oder Alkalisalz werde der Ammoniakeisenalaun in der unter *Liquor ferri sesquichlorati*, S. 729, angegebenen Weise geprüft.

Ein Gehalt an gewöhnlichem Alaun (Aluminiumalaun) wird erkannt, indem man die wässerige Lösung des Präparates mit überschüssiger Kalilauge erwärmt, wodurch Eisenhydroxyd abgeschieden und Ammoniak frei gemacht wird, wogegen das Aluminiumhydroxyd in Lösung bleibt. Fügt man zu dem Filtrate Salmiaklösung, oder macht man dasselbe zunächst mit Salzsäure sauer und setzt dann Ammoniumcarbonatlösung im Ueberschusse zu, so scheidet sich bei Anwesenheit von gewöhnlichem Alaun allmälig ein weisser Niederschlag von Aluminiumhydroxyd ab, wogegen bei dessen Abwesenheit die Flüssigkeit klar bleibt.

Ferrinitrat: $Fe^2(NO^3)^6$, entsteht beim allmäligen Eintragen von metallischem Eisen (1 Thl.) in erwärmte Salpetersäure (15 Thle. von 30 Proc.):

$$2\,Fe + 8\,HNO^3 = Fe^2(NO^3)^6 + 4\,H^2O + 2\,NO.$$

Wird die braune Lösung, nach vollendeter Oxydation, eingedampft, so scheiden sich auf Zusatz von Salpetersäure, je nach der Menge derselben und der Concentration der Lösung, farblose, hygroskopische Krystalle der Formel $Fe^2(NO^3)^6 + 12\,H^2O$ oder $Fe^2(NO^3)^6 + 18\,H^2O$ ab. In Wasser lösen sich dieselben mit brauner Farbe. Beim Kochen dieser Lösung scheiden sich basische Ferrinitrate ab. Die Lösung des Ferrinitrats dient als Beize in der Färberei und Kattundruckerei.

Ferriphosphat: $\overset{III}{Fe^2}(PO^4)^2$, entsteht als ein wasserhaltiger, weisser Niederschlag beim Vermischen von Eisenchloridlösung mit einer überschüssigen Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat.

Zu diesem Zwecke verdünne man 100 Thle. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 mit 400 Thln. Wasser und giesse diese Mischung unter Umrühren in eine Lösung von 80 Thln. Zweibasisch-Natriumphosphat in 400 Thln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. In Wasser und Essigsäure ist der Niederschlag unlöslich, leicht löslich dagegen in Salzsäure. Bei 50° getrocknet, hat das Salz die Zusammensetzung $Fe^2(PO^4)^2 + 8\,H^2O$, bei 100° getrocknet: $Fe^2(PO^4)^2 + 4\,H^2O$.

Basisch phosphorsaure Eisenoxyde wechselnder Zusammensetzung sind im Raseneisensteine, Karphosiderit etc. enthalten.

Ferripyrophosphat: $\overset{III}{Fe^4}(P^2O^7)^3 + 9\,H^2O$.

Moleculargewicht: 908.

(In 100 Thln., Fe: 24,67, P: 20,48, O: 37,01, H^2O: 17,84 oder: Fe^2O^3: 35,24, P^2O^5: 46,92, H^2O: 17,84.)

Syn.: *Ferrum pyrophosphoricum oxydatum*, pyrophosphorsaures Eisenoxyd.

Darstellung. 150 Thle. Eisenchloridlösung vom specifischen Gewicht 1,280 bis 1,282 werden mit 500 Thln. destillirten Wassers verdünnt, und in diese

Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 90 Thln. krystallisirten Natriumpyrophosphat in 500 Thln. destillirten Wassers gegossen:

$$2\,Fe^2Cl^6 + 3[Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O]$$
$$(650) \qquad (1338)$$
$$= [Fe^4(P^2O^7)^3 + 9\,H^2O] + 12\,NaCl + 21\,H^2O.$$
$$(908)$$

Den entstandenen Niederschlag sammle man nach dem vollständigen Absetzen auf einem Filter, wasche ihn mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate Silbernitratlösung keine Chlorreaction mehr hervorruft, und trockne ihn schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute an Ferripyrophosphat wird etwa 60 Thle. betragen.

Eigenschaften. Das Ferripyrophosphat bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser nur sehr wenig löslich ist, leicht aber von Salzsäure aufgelöst wird. Im frisch gefällten Zustande löst es sich in einem Ueberschusse von Natriumpyrophosphat und in Ammoniumcitrat auf.

Natrium-Ferripyrophosphat.

Syn.: *Natrium pyrophosphoricum ferratum, Ferro-natrium pyrophosphoricum,* pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium.

Geschichtliches. Das Natrium-Ferripyrophosphat ist zuerst 1848 von Fleitmann und Henneberg dargestellt worden.

Der lufttrockene Niederschlag von Ferripyrophosphat löst sich allmälig in einer Lösung von Natriumpyrophosphat unter Bildung eines Doppelsalzes: Natrium-Ferripyrophosphat, auf. Um letztere Verbindung zu erzeugen, ist es jedoch nicht nothwendig, erst reines Ferripyrophosphat zu bereiten, sondern es lässt sich dieselbe auch bereiten, indem man Lösungen von Natriumpyrophosphat und Eisenchlorid in geeigneten Mengenverhältnissen mit einander mischt. Versetzt man nämlich eine Lösung von Natriumpyrophosphat allmälig mit verdünnter Eisenchloridlösung, so löst sich der gebildete Niederschlag so lange leicht wieder auf, bis auf 6 Mol. Natriumpyrophosphat 2 Mol. Eisenchlorid verbraucht sind:

$$\underset{\substack{\text{Natriumpyrophosphat}\\(2676)}}{6\,(Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O)} + \underset{\substack{\text{Eisenchlorid}\\(650)}}{2\,Fe^2Cl^6}$$
$$= \underset{\text{Natrium-Ferripyrophosphat}}{[Fe^4(P^2O^7)^3 + 3\,Na^4P^2O^7]} + \underset{\text{Chlornatrium}}{12\,NaCl} + \underset{\text{Wasser.}}{60\,H^2O}$$

Wendet man auf 5 Mol. Natriumpyrophosphat 2 Mol. Eisenchlorid an, so erfolgt die vollständige Lösung des gebildeten Ferripyrophosphats erst nach einigen Tagen. Die Flüssigkeit enthält dann eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,Na^4P^2O^7]$:

$$\underset{\substack{\text{Natriumpyrophosphat}\\(2230)}}{5\,(Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O)} + \underset{\substack{\text{Eisenchlorid}\\(650)}}{2\,Fe^2Cl^6}$$
$$= \underset{\text{Natrium-Ferripyrophosphat}}{[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,Na^4P^2O^7]} + \underset{\text{Chlornatrium}}{12\,NaCl} + \underset{\text{Wasser.}}{50\,H^2O}$$

Darstellung. 200 Thle. fein zerriebenen Natriumpyrophosphats werden in einem Kolben mit 400 Thln. kalten destillirten Wassers übergossen, und

diesem Gemische unter stetem Umschwenken eine Lösung von 150 Thln. neutralem *Liquor ferri sesquichlorati* von 1,280 bis 1,282 specifischem Gewicht in 200 Thln. destillirten Wassers in kleinen Portionen derartig zugesetzt, dass man nicht eher eine zweite Portion dieser Lösung zufügt, bis der durch die erste entstandene Niederschlag von Ferripyrophosphat in dem im Ueberschusse vorhandenen Natriumpyrophosphat sich wieder vollständig gelöst hat. Die auf diese Weise gewonnene grünliche Lösung werde nach der Filtration mit 1000 Thln. Alkohols gemischt, der dadurch entstandene Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Das nach vorstehender Vorschrift bereitete Präparat ist ein wenig haltbares Gemisch aus Natrium-Ferripyrophosphat: $Fe^4(P^2O^7)^3 + 3\,Na^4P^2O^7 + 14\,H^2O$ (?), mit etwas Natriumpyrophosphat und Chlornatrium. Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches sich bei 15° in 20 Thln. Wassers langsam zu einer grünlichen Flüssigkeit löst, aus welcher durch Alkohol das Salz wieder gefällt wird. Wird die wässerige Lösung gekocht, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Ferriphosphat ab. Das Präparat ist in gut verschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt, aufzubewahren, weil dasselbe bei Zutritt von Kohlensäure enthaltender Luft eine theilweise Umwandlung in Ferriphosphat erleidet und hierdurch in Wasser unlöslich wird.

Die wässerige Auflösung des Natrium-Ferripyrophosphats zeigt in verschiedener Beziehung ein abweichendes Verhalten von den Lösungen anderer Eisenoxydsalze. Fügt man zu derselben Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich dieselbe, namentlich beim Erwärmen, roth, ohne dass jedoch hierdurch ein Niederschlag gebildet wird. Ebenso wenig verursachen Ammoniumcarbonat und saure kohlensaure Alkalien eine Fällung. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus der Lösung des Natrium-Ferripyrophosphats Eisenhydroxyd; Mineralsäuren, Phosphorsäure ausgenommen, sowie verschiedene Salze, z. B. Chlornatrium, Chlorammonium, Eisenchlorid, Jodkalium scheiden daraus Ferripyrophosphat ab.

Rhodankaliumlösung ruft erst dann die für Eisenoxydsalze charakteristische Rothfärbung hervor, wenn die Lösung des Natrium-Ferripyrophosphats zuvor mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, ebenso bewirkt Ferrocyankalium nur unter letzteren Bedingungen eine Abscheidung von Berlinerblau. Gerbsäure ruft einen schön violetten Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff färbt die Lösung des Natrium-Ferripyrophosphats braun, ohne dass sich Schwefel dabei abscheidet; Schwefelammonium veranlasst zunächst nur eine grüne Färbung und erst nach einiger Zeit eine Fällung von Schwefeleisen.

Auch als sogenanntes Blätterpräparat hat das Natrium-Ferripyrophosphat Anwendung gefunden. In letzterer Gestalt wird dasselbe erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Salzes mittelst eines Pinsels auf Glasplatten streicht, diese bei mässiger Temperatur trocknen lässt und alsdann den dünnen Ueberzug mit einem Messer loslöst.

Prüfung. Das Präparat sei in 20 Thln. Wasser von 15 bis 20° C., wenn auch langsam, so doch vollständig löslich. Diese Lösung sei frei von Sulfaten, arm an Chlornatrium. Der Eisengehalt betrage annähernd 12,5 Proc.

Ferriarsenit scheidet sich als basisches Salz ($4\,Fe^2O^3 + As^2O^3 + 5\,H^2O$) in braunen Flocken ab, beim Vermischen von Ferriacetatlösung mit wässeriger Arsenigsäureanhydridlösung. Diese oder eine ähnliche Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen von Arsenigsäureanhydrid und frisch gefälltem Eisenhydroxyd (*Antidotum arsenici*).

Ferriarsenat: $Fe^2(AsO^4)^2 + 4H^2O$, findet sich als Skorodit in grünen oder braunen, rhombischen Krystallen. Basisch-Ferriarsenat kommt im Arseneisensinter und im Pharmakosiderit natürlich vor. Künstlich wird das Ferriarsenat, entsprechend dem Ferriphosphat, als ein weisser, beim Trocknen sich bräunlich färbender, amorpher Niederschlag erhalten, welcher im feuchten Zustande in Ammoniak löslich ist.

Ferro- und Ferrisilicate finden sich häufig in der Natur vor als Bestandtheile vieler Silicatgesteine. Die Verbindung $Fe^2(SiO^4)$ kommt als Fayalith mineralisch vor, ferner bildet sie einen Hauptbestandtheil der Frischschlacken.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Eisen in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

FeS: Einfach-Schwefeleisen,
Fe^2S^3: Anderthalb-Schwefeleisen,
FeS^2: Zweifach-Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen: FeS.

Moleculargewicht: 88.

(In 100 Thln., Fe: 63,63, S: 36,37.)

Syn.: *Ferrum sulfuratum*, Ferrosulfid, Eisensulfür.

Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in kleiner Menge in vielen Meteorsteinen: Troïlit.

Darstellung. Das Eisen vereinigt sich mit dem Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefel mit Wasser befeuchtet einige Zeit sich selbst überlässt. Schneller findet die Vereinigung bei Anwendung von Wärme statt. Zu diesem Behufe bringt man in einen irdenen Tiegel schichtenweise 6 Thle. Eisenfeile und 4 Thle. Schwefel, bedeckt alsdann den Tiegel mit einem Deckel, erhitzt die Masse bis zum ruhigen Schmelzen, hält dieselbe einige Zeit im Fluss und giesst sie schliesslich auf eine kalte Eisenplatte aus.

Eigenschaften. Das unter Anwendung von Wärme aus Eisen und Schwefel bereitete Einfach-Schwefeleisen bildet schwere, krystallinische, metallglänzende Massen von dunkelgrauer bis grauschwarzer Farbe. Durch Glühen von Eisenoxyduloxyd in einem Strome trocknen Schwefelwasserstoffgases wird das Einfach-Schwefeleisen in citronengelben bis schwarzen, hexagonalen Prismen erhalten. Das specifische Gewicht des Einfach-Schwefeleisens beträgt 4,7.

In Wasser ist das Einfach-Schwefeleisen unlöslich, von Säuren wird es leicht gelöst. Mit Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, liefert das Einfach-Schwefeleisen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff, man benutzt es daher zur Darstellung dieses Gases (siehe

S. 172). Bei Luftabschluss lässt sich das Einfach-Schwefeleisen selbst bis zur Weissgluth erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man es jedoch bei Luftzutritt, so wird es bei mässiger Temperatur in Eisenoxydulsulfat verwandelt; bei stärkerem Erhitzen dagegen entweicht Schwefligsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück. An feuchter Luft erleidet das Einfach-Schwefeleisen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung, indem es sich theilweise in Eisenoxydulsulfat verwandelt.

Aus den Lösungen von Eisenoxydul- und von Eisenoxydsalzen scheidet sich das Einfach-Schwefeleisen durch Zusatz von Schwefelalkalimetallen als ein schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag ab, welcher sich an der Luft rasch oxydirt. Die gleiche Verbindung bildet sich auch wenn Eisenoxyd oder Eisensalze bei Gegenwart von Sulfaten mit faulenden Substanzen in Berührung kommen, z. B. im Schlamm der Canäle, Aborte etc.

Anderthalb-Schwefeleisen: Fe^2S^3. Diese Verbindung entsteht als eine gelbgraue Masse, wenn man Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel mengt und das Gemisch bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Das Anderthalb-Schwefeleisen lässt sich als das Sulfanhydrid des im isolirten Zustande nicht bekannten, aber in Verbindungen existirenden Hydrosulfids: $FeS . SH$, betrachten: $2 FeS . SH - H^2S = Fe^2S^3$. Solche von dem Eisenhydrosulfid sich ableitende Verbindungen sind z. B. Kaliumeisensulfid: $FeS . SK$, Natriumeisensulfid: $FeS . SNa$, Silbereisensulfid: $FeS . SAg$, Kupfereisensulfid: $(FeS)^2S^2Cu^2$ etc. Letztere Verbindung findet sich in der Natur als Kupferkies.

Zweifach-Schwefeleisen: FeS^2. Das Zweifach-Schwefeleisen findet sich in der Natur in grosser Verbreitung, und zwar kommt es sowohl in krystallinischen Massen als auch in wohl ausgebildeten Krystallen vor. Im krystallisirten Zustande tritt das Zweifach-Schwefeleisen dimorph auf, indem es sich in messinggelben, regulären, würfelförmigen Krystallen als Schwefelkies, Pyrit oder Eisenkies und in graugelben, rhombischen Krystallen als Speerkies oder Wasserkies findet.

Künstlich wird das Zweifach-Schwefeleisen erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemisches von fein vertheiltem Eisen mit überschüssigem Schwefel, oder von Eisensulfür (Einfach-Schwefeleisen) mit Schwefel, auf eine Temperatur, welche noch unter der Glühhitze liegt.

Der Schwefelkies ist so hart, dass er am Stahl Funken giebt. Von verdünnten Säuren wird er kaum angegriffen. Bei Luftabschluss erhitzt, verliert er einen Theil seines Schwefels und es bleibt eine schwefelärmere Verbindung zurück, welche meistens entsprechend dem Eisenoxyduloxyd zusammengesetzt ist: Fe^3S^4 (s. Gewinnung des Schwefels S. 160). An der Luft erhitzt, wird der grösste Theil des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid oxydirt; der Schwefelkies dient daher als Material zur Darstellung von Schwefelsäure (siehe S. 182).

Der Speerkies zeichnet sich durch seine leichte Zersetzbarkeit aus, indem er sich an feuchter Luft unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu Eisenoxydulsulfat oxydirt — verwittert. Steinkohlenlager, welche grössere Mengen von Speerkies enthalten, neigen daher leicht zur Selbstentzündung. In Folge dieser leichten Umwandlung in Eisenvitriol findet der Speerkies auch zur Darstellung dieses Salzes Verwendung.

Eine weitere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der Magnetkies, welcher in braungelben, metallglänzenden, magnetischen, hexagonalen Krystallen sich findet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Fe^7S^8, vielleicht auch der Formel Fe^8S^9.

Eisenstickstoff: Fe^2N (Eisennitrid), entsteht als eine weisse, spröde Masse, wenn Ferro- oder Ferrichlorid in trocknem Ammoniakgase nicht ganz bis zur Rothgluth erhitzt wird. Eine Verbindung Fe^6N^2 findet sich als metallglänzender Ueberzug auf der Lava des Aetna.

Phosphoreisen: Fe^2P, wird als graues, metallisches Pulver durch Glühen von Ferro- oder Ferriphosphat und Kienruss unter einer Kochsalzdecke gebildet. Durch Glühen von Ferriphosphat im Wasserstoffstrome bei Weissgluth entsteht die Verbindung Fe^4P^3 als metallglänzende Masse. Das Eisenphosphid: FeP, entsteht als graues Pulver beim Erhitzen von FeS in Phosphorwasserstoff oder von Eisen im Phosphordampf.

Arseneisen: FeAs, entsteht als weisse, spröde Masse beim Glühen von Eisen mit überschüssigem Arsen bei Luftabschluss. $FeAs^2$ findet sich natürlich als Arsenikalkies in weissen oder stahlgrauen, rhombischen Prismen. Die Verbindung $FeAs^2 + FeS^2$ bildet das wichtigste Arsenerz, den Arsenkies oder Mispickel: rhombische, silberweisse, glänzende Krystalle.

Mangan, Mn.

Atomgewicht 55, vierwerthig.

Geschichtliches. Der Braunstein, das in der Natur am häufigsten vorkommende Manganerz, war bereits den älteren Chemikern bekannt, jedoch wurde er meist mit Magneteisenstein verwechselt. Erst im Jahre 1740 wurde er von Pott, und mit noch grösserer Bestimmtheit im Jahre 1774 von Scheele als ein eigenthümliches, von den Eisenerzen wesentlich verschiedenes Mineral erkannt. Das Metall selbst stellte zuerst Gahn im Jahre 1774 dar; später sind von St. Claire-Deville und von Brunner zweckmässigere Methoden seiner Darstellung angegeben worden. Die Bezeichnung „Mangan“ ist an Stelle von „Manganesium“ nach Buttmann's Vorschlage (1808), besonders durch Klaproth in die Wissenschaft eingeführt worden.

Vorkommen. Das Mangan findet sich in der Natur als ein häufiger Begleiter des Eisens, dem es überhaupt in seinen Eigenschaften sehr nahe steht. Im gediegenen Zustande scheint das Mangan nur in kleinen Mengen in dem Meteoreisen vorzukommen. Am verbreitetsten sind die Sauerstoffverbindungen desselben, von denen das Mangansuperoxyd MnO^2, als Pyrolusit oder Braunstein in grösseren Mengen auftritt. Ferner findet sich das Mangan noch als Braunit: Mn^2O^3, als Manganit: $Mn^2O^3 + H^2O$, als Hausmannit: Mn^3O^4, als Psilomelan: $(MnBa)O + MnO^2$, als Manganspath: $MnCO^3$, als Manganblende: MnS, sowie in kleinerer Menge in vielen Mineralien, in manchen Mineral-

wässern, in der Ackererde und in dem pflanzlichen und thierischen Organismus: Grünfärbung der Aschenbestandtheile.

Darstellung. Das Mangan kann aus seinen Sauerstoffverbindungen nicht durch Wasserstoff reducirt werden, wohl aber durch Kohle, jedoch erst bei sehr hoher Temperatur. Um das Mangan darzustellen, erhitzt man Manganoxyduloxyd mit Kohle und entwässertem Borax auf die höchste, im Gebläseofen zu erreichende Temperatur, oder man trägt ein Gemenge von Manganchlorür, Flussspath und Natrium in kleinen Mengen in einen zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel ein.

Eigenschaften. Das Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares, sehr hartes, sprödes, glänzendes Metall von grau-weisser, einen Stich ins Röthliche zeigender Farbe. Es hat ein specifisches Gewicht von 7,2. Das metallische Mangan besitzt eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; es oxydirt sich daher an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zersetzt, im gepulverten Zustande, das Wasser bei einer Temperatur, die wenig über 20° liegt. Von Säuren wird das Mangan leicht unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Das Mangan ist schwach magnetisch. Im reinen Zustande hat dasselbe keine Anwendung gefunden, wohl aber als Legirung mit Eisen: Ferromangan, bei der Darstellung von Stahl, sowie mit Kupfer und Zink zur Herstellung der Manganbronze.

Die Manganlegirungen entstehen beim Zusammenschmelzen von Manganoxyden mit Kohle und den betreffenden Metallen. Ferromangan wird durch Glühen von Eisen- und Manganerz mit Kohle und Aetzkalk in Flammenöfen und darauf folgendes Schmelzen des zunächst erzielten Metallschwammes bei Weissgluth erhalten. Mangankupfer ist den Zinkkupferlegirungen ähnlich. Bei einem Mangangehalte von 3 bis 8 Proc. sind dieselben weich und dehnbar, bei einem Mangangehalte von 12 bis 15 Proc. hart und spröde. Die Mangankupferzinklegirungen ähneln dem Neusilber. Manganbronze enthält 15 Thle. Kupfer, 4 Thle. Mangan, 1 Thl. Zink.

Die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, während sich gleichzeitig die der niedrigsten Sauerstoffverbindung, dem Manganoxydul: MnO, entsprechende Chlorverbindung, das Manganchlorür: $MnCl^2$, bildet. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entwickeln die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans Sauerstoff unter Bildung von Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$.

Erkennung. Eine der empfindlichsten Reactionen, welche man zum Nachweise des Mangans benutzt, beruht auf der Bildung des blaugrünen Natriummanganats, Na^2MnO^4. Zu diesem Behufe mischt man eine Probe der zu prüfenden Verbindung mit etwa der 3-fachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats und schmilzt dieselbe unter Zusatz von etwas Salpeter auf dem Platinbleche. Ist Mangan in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so zeigt die Schmelze nach dem Erkalten eine blaugrüne Färbung. Dieselbe Reaction lässt sich auch am Oehr eines Platindrahtes in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme ausführen. Hierbei

entsteht eine blaugrün gefärbte Perle, deren Färbung in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme verschwindet und beim Einbringen in die äussere oxydirende Löthrohrflamme wieder zum Vorschein kommt.

Soll das Mangan in Mineralien nachgewiesen werden, welche sehr eisenreich und dabei sehr arm an Mangan sind, so löse man dieselben in Königswasser auf, neutralisire die filtrirte Lösung annähernd mit Natriumcarbonat und erhitze alsdann dieselbe mit überschüssigem Natriumacetat einige Zeit zum Kochen. Hierdurch scheidet sich das Eisen als Basisch-Ferriacetat ab, während das Mangan in Lösung bleibt und im Filtrate durch Schwefelammonium in Gestalt von Schwefelmangan gefällt werden kann. Letzteres ist dann, wie oben erörtert, auf Mangan zu prüfen.

Eine weitere empfindliche Manganreaction ist die folgende: In einem Reagenzglase erhitze man etwas Bleisuperoxyd oder etwas Mennige mit überschüssiger, mässig verdünnter Salpetersäure, füge hierzu die salpetersaure, von Salzsäure freie Lösung der auf Mangan zu prüfenden Substanz und erhitze zum Kochen. Nach dem Absetzen des überschüssigen Bleisuperoxydes erscheint bei Gegenwart von Mangan die überstehende Flüssigkeit roth gefärbt. Das zu dieser Reaction angewendete Bleisuperoxyd oder die Mennige ist jedoch zuvor in gleicher Weise erst auf die Abwesenheit von Mangan zu prüfen.

Die Lösungen der Manganoxydulsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelammonium scheidet daraus fleischrothes Schwefelmangan: MnS, ab, welches selbst in Essigsäure leicht löslich ist.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Manganoxydulsalze weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches, in Salmiaklösung lösliches Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$, ab. Letzterer Niederschlag nimmt jedoch an der Luft bald eine braune Farbe an, indem er sich theilweise zu Manganhydroxyd: $Mn^2(OH)^6$, oxydirt und sich dann nicht mehr in Salmiaklösung vollständig löst.

Ammoniakflüssigkeit scheidet, ähnlich dem Kalium- und Natriumhydroxyd, aus neutralen und von Ammoniaksalzen freien Lösungen der Manganoxydulsalze, das Mangan theilweise als Hydroxydul: $Mn(OH)^2$, ab. Enthält die Manganlösung jedoch freie Säure oder Ammoniaksalze, so entsteht durch Ammoniak zunächst kein Niederschlag, da das Manganhydroxydul durch die gebildeten oder bereits vorhandenen Ammoniaksalze in Lösung gehalten wird. Bei Luftzutritt färben sich indessen derartige ammoniakalische Manganlösungen braun und scheiden allmälig Manganhydroxyd: $Mn^2(OH)^6$, ab.

Die kohlensauren und phosphorsauren Salze der Alkalimetalle geben in der Lösung von Manganoxydulsalzen weisse Niederschläge der entsprechenden Manganverbindungen.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch alle Mangansalze in der oxydirenden, äusseren Löthrohrflamme amethystroth gefärbt; in

der inneren, reducirenden Löthrohrflamme verschwindet die Färbung wieder.

Die **Manganate** und **Permanganate** kennzeichnen sich schon durch die intensive Grün-, bezüglich Rothfärbung ihrer wässerigen Lösungen. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Manganchlorür: $MnCl^2$, entfärbt.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht gewöhnlich durch Fällung der Lösung seiner Oxydulsalze mittelst Natriumcarbonat und Ueberführung des aus Manganoxydulcarbonat bestehenden Niederschlages in Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4. Zu diesem Behufe füge man zur Lösung des Mangans, welches als Oxydul- oder als Oxydsalz vorhanden sein muss, Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction, dampfe die Mischung bis nahe zur Trockne ab, nehme den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrire das abgeschiedene Mangancarbonat ab und wasche es sorgfältig mit heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen werde letzteres im Platintiegel längere Zeit bei Luftzutritt bis zum constanten Gewichte stark geglüht und dann, nach dem Erkalten im Exsiccator, als Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4, gewogen. Die Berechnung des Manganoxyduloxyds auf Mangan gegeschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(229)}{Mn^3O^4} : \underset{(165)}{3\,Mn} = \text{gefundene Menge } Mn^3O^4 : x.$$

In vielen Fällen lässt sich das Mangan aus der Lösung seiner Oxydulsalze auch zweckmässig durch Brom, bei Gegenwart von Natriumacetat, als Mangansuperoxydhydrat: $MnO^2 + H^2O$, abscheiden. Letzteres kann dann nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser durch Glühen in Mn^3O^4 übergeführt werden. Zu diesem Zwecke versetze man die nicht zu verdünnte Manganoxydulsalzlösung mit Natriumacetat im Ueberschuss, erhitze sie bis annähernd zum Kochen und füge Bromwasser zu, bis die Mischung danach riecht. Nach Verjagung des Broms durch Erwärmen ist das gebildete Permanganat durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol zu reduciren. Saure Manganoxydulsalzlösungen sind vor dem Zusatz des Natriumacetats annähernd mit Natriumcarbonat zu neutralisiren.

Enthält die Lösung des zu bestimmenden Mangansalzes Ammoniaksalze, so sind dieselben durch Kochen mit überschüssigem Natriumcarbonat zu zerstören. Zweckmässiger ist jedoch in diesen Fällen das Mangan als Schwefelmangan (s. unten) zur Wägung zu bringen. In Lösungen von mangansauren und übermangansauren Salzen ist die Manganverbindung vor der Fällung durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure zu Oxydulsalz zu reduciren.

Auch als Schwefelmangan: MnS, lässt sich das Mangan, besonders in Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen, nachdem es aus den Oxydulsalzlösungen durch Schwefelammonium abgeschieden worden ist, entsprechend dem Zink (s. S. 675) zur Wägung bringen.

Zur Bestimmung des Mangans im Eisen oder im Ferromangan löse man nach **W. Hampe** 1 g davon in einem langhalsigen, etwa 300 ccm fassenden Kolben in 20 ccm Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, füge zu dieser Lösung auf 2 oder 3 mal eine Menge von 8 bis 10 g Kaliumchlorat zu und lasse nach jedesmaligem Zusatz die Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang kochen. Nachdem die letzte Portion des Kaliumchlorats zugesetzt ist, lasse man die Mischung noch wenigstens $1^1/_2$ Stunden lang heiss stehen, wodurch sich das Volum derselben etwa auf die Hälfte vermindert. Nach dieser

Zeit verdünne man mit heissem Wasser, filtrire durch ein Asbestfilter[1]) und wasche den Niederschlag sorgfältig aus. Bei dem Abfiltriren muss man sich hüten, den Niederschlag durch starkes Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe zu vertheilen, weil die Flüssigkeit sonst trübe durchläuft. Aus diesem Grunde lasse man das an den Wänden des Kolbens sitzende Mangansuperoxyd darin, wasche es nur sorgfältig aus und nehme die weitere Bestimmung des gebildeten Mangansuperoxyds in demselben Kolben vor. Zu diesem Zwecke bringe man den ausgewaschenen Niederschlag mittelst eines starken Platindrahtes durch das Trichterrohr in den Kolben zurück und bestimme die Menge des Mangansuperoxyds: MnO^2, maassanalytisch (s. Braunstein).

Ueber die Trennung von Eisen und Mangan s. S. 712.

Halogenverbindungen des Mangans.

Manganchlorür: $MnCl^2$. Im wasserfreien Zustande wird das Manganchlorür durch vorsichtiges Glühen seiner Verbindung mit Chlorammonium: $MnCl^2 + 2NH^4Cl$, als eine hellrothe, blätterig-krystallinische, leicht schmelzbare Masse erhalten, welche an feuchter Luft allmälig zerfliesst. Aus concentrirter, wässeriger Lösung scheidet sich das Salz in zerfliesslichen, röthlichen, monoklinen Tafeln, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten: $MnCl^2 + 4H^2O$, ab. In reichlicher Menge erhält man das Manganchlorür als Nebenproduct bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure, wo es sich neben Eisenchlorid etc. in dem Rückstande befindet. Um dasselbe, frei von Eisen, aus dieser Lösung abzuscheiden, verdampfe man die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne, um die freie Säure zu verjagen, verdünne den Rückstand mit Wasser und koche die Lösung mit so viel Manganoxydulcarbonat, dass eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Gerbsäurelösung nicht mehr geschwärzt, bezüglich auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz völlig weiss und nicht mehr bläulich gefällt wird. Hierauf filtrire man die Manganchlorürlösung und dampfe sie zur Krystallisation ein. Das zur Abscheidung des Eisens erforderliche Mangancarbonat bereitet man aus einem Theile der eisenhaltigen Manganlösung durch Fällen mit Natriumcarbonat und Auswaschen des erhaltenen Niederschlages. Ist die Manganchlorürlösung blei- oder kupferhaltig, so ist sie nach Entfernung des Eisens, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, vor dem Eindampfen zur Krystallisation, davon zu befreien.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle liefert das Manganchlorür Doppelsalze.

Ein Mangansesquichlorid von der Zusammensetzung Mn^2Cl^6 ist nicht isolirbar. Dasselbe scheint sich zu bilden bei dem Auflösen von Manganhydroxyd in Salzsäure. Diese Verbindung ist jedoch ebenso wie das bei dem Auflösen von Mangansuperoxyd in Salzsäure zuerst sich bildende Manganchlorid: $MnCl^4$ (s. S. 203), so wenig beständig, dass sie schon bei niedriger Temperatur fortwährend Chlor entwickelt und sich in Folge dessen in Manganchlorür verwandelt.

Manganbromür: $MnBr^2 + 4H^2O$, und Manganjodür: $MnJ^2 + 4H^2O$, sind röthliche, zerfliessliche Salze. Sie entstehen durch Lösen von Mangancarbonat in Brom-, bezüglich Jodwasserstoffsäure.

---

[1]) Zur Aufertigung des Asbestfilters verwendet man Asbest von faseriger Beschaffenheit, welchen man zuvor mit Salzsäure auskocht, mit Wasser auswäscht, trocknet und dann glüht.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Mangans.

Das Mangan verbindet sich mit dem Sauerstoff in sechs Mengenverhältnissen zu Oxyden von sehr verschiedenem chemischem Charakter. Diese sind:

MnO: Manganoxydul,
Mn^2O^3: Manganoxyd,
Mn^3O^4: Manganoxyduloxyd,
MnO^2: Mangansuperoxyd,
MnO^3: Mangansäureanhydrid,
Mn^2O^7: Uebermangansäureanhydrid.

Manganoxydul: MnO. Das Manganoxydul wird als ein grünliches Pulver erhalten beim Erhitzen von Mangancarbonat oder von einem der sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans im Wasserstoffstrome. Dasselbe ist eine starke Salzbasis und löst sich daher in Säuren leicht auf, unter Bildung von Manganoxydulsalzen. An der Luft erhitzt, geht das Manganoxydul in Manganoxyduloxyd über.

Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$. Das dem Manganoxydul entsprechende Hydroxydul entsteht als ein wenig beständiger, weisser, flockiger Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Ueber das Verhalten dieser Verbindung s. S. 770.

Manganoxyd: Mn^2O^3. Das Manganoxyd findet sich in der Natur als Braunit in braunschwarzen, glänzenden, sehr harten Quadratoctaëdern. Künstlich wird es als ein braunschwarzes Pulver bei vorsichtigem Erhitzen von Manganhydroxyd, von Mangansuperoxyd oder von Manganoxydulnitrat erhalten. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis, in Folge dessen lässt es sich nur schwierig mit Säuren zu Manganoxydsalzen verbinden. In heisser Salzsäure löst es sich unter Enwickelung von Chlor zu Manganchlorür auf.

Manganhydroxyd: $Mn^2(OH)^6$. Das Manganhydroxyd scheidet sich als ein braunschwarzes Pulver aus, wenn man die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung eines Manganoxydulsalzes der Einwirkung der Luft aussetzt oder concentrirte Manganoxydsulfatlösung mit viel Wasser behandelt.

Auch das aus seinen Lösungen gefällte Manganhydroxydul geht bei Berührung mit der Luft allmälig in das Hydroxyd über (s. S. 770). Von kalter Salzsäure wird das Manganhydroxyd zu einer dunkelbraunen, vielleicht Manganchlorid: Mn^2Cl^6, enthaltenden Flüssigkeit gelöst, die jedoch schon bei gelinder Erwärmung Manganchlorür: $MnCl^2$, und freies Chlor liefert. Das Manganhydroyd findet in der Firnissfabrikation Verwendung.

Ein Manganhydroxyd von der Zusammensetzung $Mn^2O^2(OH)^2 = Mn^2O^3 + H^2O$ findet sich als Manganit in der Natur in schwarzen, rhombischen Säulen.

Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4. Das Manganoxyduloxyd findet sich in der Natur als Hausmannit in braunschwarzen Quadratoctaëdern. Künstlich wird dasselbe als ein braunes Pulver durch längeres Glühen von Mangansuperoxyd oder von einem der Hydroxyde oder der Oxyde des Mangans, oder von Manganoxydulcarbonat bei Luftzutritt erhalten. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Chlor zu Manganchlorür gelöst.

Mangansuperoxyd: MnO^2.

Moleculargewicht: 87.

(In 100 Thln., Mn: 63,22, O: 36,78.)

Syn.: *Manganum hyperoxydatum*, Braunstein, Pyrolusit.

Geschichtliches. Schon im Alterthume scheint der Braunstein sowohl zum Färben als auch zum Entfärben des Glases verwendet worden zu sein. Häufig wurde jedoch damit der Magneteisenstein verwechselt. Albertus Magnus bezeichnete im 13. Jahrhundert den Braunstein als Magnesia. Erst bei Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) findet sich der deutsche Name Braunstein. Die nähere Kenntniss dieses Minerals fehlte jedoch den älteren Beobachtern, daher wurde dasselbe noch im Anfange des 18. Jahrhunderts zu den Eisenerzen gezählt, bis im Jahre 1740 Pott zeigte, dass der Braunstein kein Eisen enthalte, und Scheele im Jahre 1774 den Nachweis führte, dass in demselben ein eigenthümliches Metall enthalten sei.

Das Mangansuperoxyd ist das in der Natur am häufigsten vorkommende Manganmineral; als solches führt es den Namen Pyrolusit oder Braunstein. Als Polianit bezeichnet man ein stahlglänzendes, in kurzen Prismen krystallisirendes Mangansuperoxyd. Grössere Braunsteinlager finden sich in Thüringen, am Harz, im Erzgebirge, an der Lahn, in Mähren, in Spanien, auf Neu-Seeland etc. Der Braunstein krystallisirt in stahlgrauen, mehr oder minder metallglänzenden, rhombischen Säulen, gewöhnlich kommt er jedoch in derben oder faserigstrahligen Massen vor.

Künstlich wird das Mangansuperoxyd erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Manganoxydul mit Kaliumchlorat; durch wiederholtes Behandeln von Manganoxyd oder von Manganoxyduloxyd mit heisser concentrirter Salpetersäure, oder durch vorsichtiges Erhitzen des Mangansuperoxydhydrates. (Vgl. auch S. 204: Mangansuperoxydregeneration.) Von den anderen oxydischen Manganerzen unterscheidet sich der Braunstein durch die Farbe des Striches. Während der Braunstein auf Papier oder auf rauhem Porcellan grauschwarz abfärbt und zerrieben auch ein grauschwarzes, graphitfarbiges Pulver liefert, geben die übrigen Manganerze einen braunen Strich und liefern ein mehr oder weniger braun gefärbtes Pulver.

Das specifische Gewicht des Braunsteins schwankt zwischen 4,7 und 5,1.

Das Mangansuperoxyd ist in seinem Verhalten gegen Agentien ein ziemlich indifferenter Körper. Von Wasser, von Salpetersäure — von verdünnter sowohl, als auch von concentrirter — sowie von verdünnter Schwefelsäure, wird dasselbe gar nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Mangansuperoxyd beim Erwärmen, unter Abgabe

von Sauerstoff, je nach der dabei obwaltenden Temperatur, in Manganoxydsulfat: $Mn^2(SO^4)^3$, oder in Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$. Mischt man Mangansuperoxyd oder Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich in der Kälte keine Einwirkung. Bei 100° wird allmälig, unter Entwickelung von Sauerstoff, Manganoxydsulfat: $Mn^2(SO^4)^3$, gebildet:

$2MnO^2$	+	$3H^2SO^4$	=	$Mn^2(SO^4)^3$	+	$3H^2O$	+	O
Mangan-superoxyd		Schwefel-säure		Manganoxyd-sulfat		Wasser		Sauer-stoff

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd bei höherer Temperatur (über 200°) statt, so wird nur Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$, gebildet:

MnO^2	+	H^2SO^4	=	$MnSO^4$	+	H^2O	+	O
Mangan-superoxyd		Schwefel-säure		Mangan-oxydulsulfat		Wasser		Sauer-stoff

Bei Gegenwart leicht oxydirbarer organischer Substanzen, wie Zucker, Oxalsäure etc., ebenso bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd löst sich das Mangansuperoxyd auch schon in verdünnter Schwefelsäure, unter Bildung von Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$, und Entwickelung von Sauerstoff. Letzterer wirkt alsdann oxydirend auf die zugefügten organischen Substanzen ein. Salzsäure löst das Mangansuperoxyd unter Entwickelung von Chlor zu Manganchlorür: $MnCl^2$ (s. S. 203). Bei schwacher Glühhitze giebt das Mangansuperoxyd $^1/_4$ seines Sauerstoffgehaltes ab und verwandelt sich in Manganoxyd; bei starker Glühhitze verliert es $^1/_3$ davon und geht in Manganoxyduloxyd über:

a)	$2MnO^2$	=	Mn^2O^3	+	O
	Mangan-superoxyd		Manganoxyd		Sauer-stoff
b)	$3MnO^2$	=	Mn^3O^4	+	2O
	Mangan-superoxyd		Mangan-oxyduloxyd		Sauer-stoff

Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern enthält stets neben anderen sauerstoffärmeren Verbindungen des Mangans — Braunit, Manganit, Hausmannit — noch fremde Beimengungen in wechselnden Quantitäten — Calciumcarbonat, Calciumsulfat Schwerspath, Quarz, Eisenoxyd etc.

Prüfung. Der Werth des Braunsteins bemisst sich nach der Menge des darin enthaltenen Mangansuperoxyds: MnO^2. Guter Braunstein enthält davon mindestens 70 Proc.

Soll der Gehalt eines Braunsteins an Mangansuperoxyd bestimmt werden, so geschieht dies am geeignetsten auf maassanalytischem Wege. Die einfachste derartige Methode ist die folgende:

In dem Kolben *a* (Fig. 100 und 101 S. 268) wird eine genau gewogene Menge (etwa 0,5 g) des feingepulverten Braunsteins, welcher einer grösseren, möglichst gleichmässig gemischten Probe entnommen ist, mit überschüssiger, chlorfreier, concentrirter Salzsäure übergossen und die Mischung so lange erwärmt, bis

alles schwarze Pulver verschwunden und das daraus entwickelte Chlor vollständig ausgetrieben ist. Letzteres leitet man in eine wässerige Jodkaliumlösung (aus 2 bis 3 g jodsäurefreiem Jodkalium bereitet), welche sich in den vorgelegten Kolben *b* und *c* (Fig. 101) oder in der mit dem Entwickelungskolben in Verbindung stehenden Kochflasche *b* (Fig. 100) befindet. Die Menge des Jods, welches in Folge der Einwirkung des Chlors aus dem Jodkalium abgeschieden wird, ist schliesslich durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu ermitteln (s. S. 522) und hieraus die Menge des vorhanden gewesenen Mangansuperoxyds zu berechnen:

$$\underset{(87)}{MnO^2} + 4\,HCl = MnCl^2 + 2\,H^2O + \underset{(71)}{2\,Cl}$$

$$2\,KJ + \underset{(71)}{2\,Cl} = 2\,KCl + \underset{(254)}{2\,J}$$

$$\underset{(254)}{2\,J} + \underset{(496)}{2\,(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$

Da nach obigen Gleichungen 87 Thle. Mangansuperoxyd 71 Thle. Chlor liefern, diese 71 Thle. Chlor aber 254 Thle. Jod aus Jodkalium abscheiden und letztere wieder durch 496 Thle. Natriumthiosulfat gebunden werden, so entsprechen:

496 Thle. $(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$ = 87 Thln. MnO^2, oder
24,8 Thle. „ = 4,35 Thln. „

Von der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, die in 1000 ccm 24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$ enthält, entspricht somit jedes Cubikcentimeter derselben, welches zur Titration des ausgeschiedenen Jods verwendet worden ist, 0,00435 g Mangansuperoxyd:

1000 ccm Lösung = 24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$ = 4,35 g MnO^2
1 ccm „ = 0,0248 g „ = 0,00435 g „

Die Zahl der Cubikcentimeter, welche an $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht wurden, ist somit nur mit 0,00435 zu multipliciren, um die Menge von Mangansuperoxyd zu erhalten, die in dem angewendeten Braunstein enthalten war.

Beispiel. Angenommen, man habe 0,624 g Braunstein in obiger Weise mit Salzsäure gekocht, und es seien zur Titration des Jods, welches durch das entwickelte Chlor aus der vorgelegten Jodkaliumlösung abgeschieden wurde, 90 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich gewesen, so würde der angewendete Braunstein enthalten: $90 \times 0,00435 = 0,3915$ g MnO^2, entsprechend einem Gehalte von 62,74 Proc.

$$0,624 : 0,3915 = 100 : x;\ x = 62,74.$$

Eine weitere Methode der Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein beruht auf der Eigenschaft der Oxalsäure, durch Mangansuperoxyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt zu werden:

$$\underset{\substack{\text{Mangan-}\\ \text{superoxyd}\\ (87)}}{MnO^2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\ \text{säure}}}{H^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Oxalsäure}\\ (126)}}{(H^2C^2O^4 + 2\,H^2O)}$$

$$= \underset{\substack{\text{Mangan-}\\ \text{oxydulsulfat}}}{MnSO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\ \text{anhydrid}}}{2\,CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O}$$

Lässt man daher auf eine genau gewogene Menge Braunstein eine überschüssige, ebenfalls genau gewogene Quantität Oxalsäure, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, einwirken, so wird ein Theil der Oxalsäure zersetzt, ein anderer Theil derselben dagegen unverändert bleiben. Ermittelt man nun die unzersetzt gebliebene Menge der angewendeten Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge der durch das Mangansuperoxyd zersetzten Oxalsäure und aus dieser dann das Mangansuperoxyd selbst. Die Ausführung dieser Bestimmungsmethode geschieht in folgender Weise:

In einen Kolben von 250 ccm Inhalt bringe man etwa 1 g (genau gewogen) des fein gepulverten Braunsteins, füge 100 ccm einer Oxalsäurelösung, welche im Liter etwa 15 g krystallisirter Oxalsäure enthält, und circa 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure zu und digerire alsdann die Mischung so lange im Wasserbade, bis aller Braunstein gelöst ist. Hierauf verdünne man die Flüssigkeit genau auf 250 ccm, lasse sie nach dem Umschütteln durch Absetzen klären, nehme alsdann mit einer Pipette 50 ccm von der klaren Mischung heraus, um darin durch Chamäleonlösung, welche zuvor auf die ursprüngliche Oxalsäurelösung eingestellt war, die unzersetzt gebliebene Oxalsäure zu ermitteln, aus letzterer die Menge der Oxalsäure, welche durch das Mangansuperoxyd zersetzt worden war, zu berechnen und so schliesslich die Menge des Mangansuperoxyds selbst zu finden. Die zur Titration mit Chamäleonlösung angewendeten 50 ccm obiger Mischung sind vor der Titration in einem Becherglase auf 80^0 bis 90^0 zu erwärmen und dann Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung, unter stetem Umrühren zuzufügen. Die Einstellung der Chamäleonlösung gegen die ursprüngliche Oxalsäurelösung ist in der Weise auszuführen, dass man 10 ccm von letzterer in ein Becherglas bringt, dieselben mit etwas Wasser verdünnt, etwa 1 ccm reine concentrirte Schwefelsäure zusetzt und, nachdem die Mischung auf 80^0 bis 90^0 erwärmt ist, zu derselben unter Umrühren Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zufliessen lässt (vergl. S. 218).

Beispiel. Angenommen, es sei 1 g Braunstein mit 100 ccm reiner Oxalsäurelösung, welche 15,26 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) im Liter, also 1,52 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) in 100 ccm enthält, in obiger Weise behandelt, die Flüssigkeit schliesslich auf 250 ccm verdünnt und von der klaren Lösung dann 50 ccm zur Titration angewendet worden. Hierzu seien 15 ccm einer Chamäleonlösung verbraucht, von der 20 ccm 10 ccm obiger Oxalsäurelösung entsprechen.

20 ccm Chamäleonlösung entsprechen 10 ccm Oxalsäurelösung = 0,152 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$), 15 ccm derselben Chamäleonlösung entsprechen somit 0,114 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$):

$$20 : 0{,}152 = 15 : x; \quad x = 0{,}114.$$

In den angewendeten 50 ccm Lösung waren also noch 0,114 g unzersetzter Oxalsäure vorhanden, in der gesammten, 250 ccm betragenden Flüssigkeit somit $5 \times 0{,}114 = 0{,}570$ g. Es müssen also durch Mangansuperoxyd zersetzt worden sein $1{,}52 - 0{,}570 = 0{,}95$ g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$).

126 Thle. ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) werden aber, wie oben erörtert, durch 87 Thle. MnO^2 zersetzt, es sind mithin jene 0,95 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) von 0,656 g MnO^2 oxydirt worden:

$$126 : 87 = 0{,}95 : x; \quad x = 0{,}656.$$

In 1 g des zur Untersuchung angewendeten Braunsteins waren also 0,656 g Mangansuperoxyd enthalten, entsprechend einem Gehalte von 65,6 Proc. MnO^2.

Verwendung. Der Braunstein dient zur Darstellung von anderen Manganverbindungen, von Sauerstoff, von Chlor, zur Färbung und Entfärbung des Glases, zur Fabrikation von Firniss (namentlich als künstlicher Braunstein) etc.

Mangansuperoxydhydrat entsteht als ein braunes Pulver von wechselnder Zusammensetzung durch Fällung von Manganchlorürlösung mit Natriumhypochloritlösung. Auch aus einer Lösung von mangansaurem Kalium scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus, wenn durch dieselbe Kohlensäureanhydrid geleitet wird, während gleichzeitig übermangansaures Kalium gebildet wird.

Ein Mangansuperoxydhydrat von der Zusammensetzung $H^4Mn^3O^8 = 3MnO^2 + 2H^2O$ entsteht bei der Einwirkung von Manganchlorür auf übermangansaures Kalium oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf übermangansaures Kalium, in letzterem Falle jedoch erst dann, wenn man nach Beendigung der Reaction langsam Wasser zusetzt. Trocknet man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag bei 100°, so entspricht er der Formel $H^2Mn^4O^9 = 4MnO^2 + H^2O$. Als ein Mangansuperoxydhydrat ist auch im Wesentlichen das Mineral Wad zu betrachten, welches bisweilen an Stelle von Braunstein Verwendung findet. Dasselbe bildet traubige oder nierenförmige, bisweilen auch derbe und erdige Massen.

Manganite. Das Mangansuperoxyd vereinigt sich mit einigen basischen Oxyden zu Verbindungen, die man als Salze einer im freien Zustande nicht bekannten manganigen Säure auffassen kann. Hierzu gehören z. B. der Psilomelan: $(Ba\,Mn)O \,.\, MnO^2$, das Kupfermanganerz: $CuO(2\,MnO^2) + 2H^2O$, das Kobaltmanganerz: $CoO(2\,MnO^2) + 4H^2O$.

Verbindungen des Mangans mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1. Manganoxydul- oder Manganosalze.

In diesen, den Eisenoxydul- oder Ferrosalzen entsprechenden Verbindungen fungirt das Mangan scheinbar nur als ein zweiwerthiges Element (S. 701 und 710).

Manganosulfat: $\overset{II}{Mn}SO^4 + 4H^2O$.

Moleculargewicht: 223.

(In 100 Thln., MnO: 31,84; SO^3: 35,88; H^2O: 32,28.)

Syn.: *Manganum sulfuricum oxydulatum*, Mangansulfat, schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol.

Geschichtliches. Das Manganosulfat ist zuerst von Scheele im reinen Zustande dargestellt und von anderen Salzen unterschieden worden.

Darstellung. Eine beliebige Menge fein gepulverten guten Braunsteins werde in einem hessischen Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt, alsdann die Masse in einem Windofen allmälig bis zum

schwachen Glühen erhitzt, und darin so lange erhalten, als noch weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen:

MnO^2	+	H^2SO^4	=	$MnSO^4$	+	H^2O	+	O
Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Manganosulfat		Wasser		Sauerstoff

Ist die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure möglichst vollständig verjagt, so lasse man erkalten. Die erkaltete, grauweisse Masse werde alsdann gepulvert, mit der dreifachen Menge heissen Wassers übergossen und das gebildete Manganosulfat durch öfteres Umrühren in Lösung gebracht. Nach einiger Zeit filtrire man eine kleine Menge der Flüssigkeit ab und prüfe sie mit Ferrocyankaliumlösung auf Eisen. Entsteht durch dieses Reagens nur eine rein weisse Fällung, so ist das Präparat eisenfrei, wogegen ein entstehender blauer Niederschlag auf die Anwesenheit von Eisensalz hinweist. Wenn man das Manganosulfat im Tiegel längere Zeit schwach glüht und es schliesslich noch eine kurze Zeit in Rothgluth erhält, so wird hierdurch alles Eisensalz in unlösliches Eisenoxyd oder in Basisch-Ferrisulfat verwandelt, während das Manganosulfat bei jener Temperatur noch keine Zersetzung erleidet. Der wässerige Auszug der geglühten Masse wird daher in letzterem Falle frei von Eisen sein. Sollte indessen in Folge des zu zeitig unterbrochenen Glühens sich noch Eisen in Lösung befinden, so entferne man letzteres, indem man den unfiltrirten, heissen wässerigen Auszug mit kleinen Mengen Manganocarbonats, welches zuvor mit Wasser angerieben ist, so lange versetzt, bis, nach dem jedesmaligen kräftigen Schütteln der Mischung, in einer abfiltrirten Probe durch Ferrocyankaliumlösung kein Eisengehalt mehr nachzuweisen ist:

	$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3\,MnCO^3$	+	$3\,H^2O$
	Ferrisulfat		Manganocarbonat		Wasser
=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3\,MnSO^4$	+	$3\,CO^2$
	Eisenhydroxyd		Manganosulfat		Kohlensäureanhydrid

Das zur Abscheidung des Eisens erforderliche Manganocarbonat kann man sich auch *ex tempore* zu diesem Behufe bereiten, indem man einen kleinen Theil der eisenhaltigen Manganlösung mit Natriumcarbonat fällt und den dadurch hervorgerufenen Niederschlag gut auswäscht.

Die auf die angegebene Weise gewonnene, eisenfreie Lösung werde alsdann filtrirt und in einer Porcellanschale bei einer Temperatur von 20° bis 30° langsam verdunstet.

Ist die Mangansulfatlösung kupfer- oder bleihaltig, so ist sie, nach der Entfernung des Eisens, durch Schwefelwasserstoff, vor dem Eindampfen, davon zu befreien. Spuren von Zink (vergl. Prüfung) sind nur schwierig aus der Lösung des Mangansulfats zu entfernen.

Eigenschaften. Das Manganosulfat bildet blassröthliche Krystalle, deren Krystallwassergehalt und Krystallform je nach der Temperatur verschieden ist, bei welcher die Krystallisation stattgefunden hat. Die Krystalle, welche unterhalb 6° entstehen, sind monoklin und isomorph mit dem Eisenvitriol; sie enthalten 7 Molecüle Krystallwasser: $MnSO^4 + 7H^2O$. Die zwischen 7° und 20° sich abscheidenden Krystalle gehören dem triklinen Systeme an und sind mit dem Kupfervitriol isomorph; sie enthalten nur 5 Molecüle Krystallwasser: $MnSO^4 + 5H^2O$. Die zwischen 20° und 30° sich bildenden Krystalle sind rhombische Prismen

und enthalten 4 Molecüle Krystallwasser: $MnSO^4 + 4H^2O$. Lässt man die Lösung des Manganosulfats über 30° verdunsten, so scheidet sich ein fast farbloses, in Wasser ziemlich schwer lösliches Krystallpulver von noch geringerem Wassergehalte ab.

Die Verbindung $MnSO^4 + 4H^2O$ löst sich etwa in der gleichen Menge Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol ist sie unlöslich.

Mit Kalium- und Ammoniumsulfat liefert das Manganosulfat, ähnlich dem Ferrosulfat, gut krystallisirende monokline Doppelsalze: $MnSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$ und $MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$.

Anwendung. Das mit 4 Mol. H^2O krystallisirte Manganosulfat findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die wässerige Auflösung des Manganosulfats (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Kupfer oder andere fremde Metalle. Die mit etwas Chlorwasser erwärmte wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Rhodankalium nicht roth gefärbt: Eisen. Eine Lösung gleicher Theile Mangansulfat und Natriumacetat in der 10 fachen Menge Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, werde weder durch Schwefelwasserstoff: Zink —, noch durch Kaliumoxalat: Calciumsalz —, getrübt. Nach Fällung des Mangans mit Ammoniumsulfid, hinterlasse das Filtrat keinen feuerbeständigen Rückstand: Alkalisalze.

1 g des Manganosulfats verliere beim gelinden Glühen 0,328 g an Gewicht.

Das Manganonitrat: $\overset{II}{Mn}(NO^3)^2 + 6H^2O$, scheidet sich in zerfliesslichen Krystallen ab, wenn man eine Lösung von Manganocarbonat in Salpetersäure eindampft.

Manganophosphat: $\overset{II}{Mn^3}(PO^4)^2 + 7H^2O$, wird als weisser Niederschlag durch Fällung von Manganosulfatlösung mit Zweibasisch-Natriumphosphat erhalten.

Manganoborat entsteht als ein weisser, sich beim Trocknen bräunlich färbender Niederschlag beim Fällen einer Manganoxydulsalzlösung mit Borax. Das Manganborat findet in der Firnissfabrikation, sowie als Siccatif Verwendung.

Manganocarbonat: $\overset{II}{Mn}CO^3$ (kohlensaures Manganoxydul, Mangancarbonat). Das Manganocarbonat findet sich in der Natur als Manganspath in rothen, hexagonalen Krystallen, welche meist jedoch verunreinigt sind durch Eisen-, Calcium- und Magnesiumcarbonat. Künstlich wird dasselbe bereitet durch Fällung einer Auflösung von Manganosulfat (1 : 10) mit einer Lösung von Natriumcarbonat, welche man unter Umrühren bis zur schwach alkalischen Reaction zufügt:

$$\underset{\text{Manganosulfat}}{MnSO^4} + \underset{\text{Natrium-carbonat}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Mangano-carbonat}}{MnCO^3} + \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na^2SO^4}$$

Den entstandenen weissen Niederschlag wasche man zunächst durch Decantiren aus, sammele ihn dann auf einem Filter oder auf einem Colatorium, um ihn durch weiteres Auswaschen vollständig von dem gebildeten Natriumsulfat zu befreien, und ihn schliesslich bei mässiger Wärme zu trocknen.

Das Manganocarbonat verändert sich im feuchten Zustande an der Luft nicht, erst beim Trocknen färbt es sich etwas dunkler, indem sich eine geringe Menge von Manganoxyd bildet. Geglüht, geht es, unter Abgabe von Kohlensäure, in Manganoxyduloxyd über.

2. Manganoxyd- oder Manganisalze.

Diese, den Eisenoxydsalzen entsprechenden Verbindungen des Mangans, in welchen dasselbe scheinbar dreiwerthig auftritt, sind nur von sehr unbeständiger Natur, in Folge dessen verwandeln sie sich, besonders in der Wärme, leicht in Manganoxydulsalze.

Das Manganisulfat: $\overset{III}{Mn^2}(SO^4)^3$, ist ein dunkelgrünes, an der Luft zerfliessendes Pulver, welches bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat, oder auf Mangansuperoxyd selbst, bei 100° bis 140° gebildet wird.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Manganisulfat unbeständige, in Octaëdern krystallisirende Doppelverbindungen, die sogenannten Manganalaune.

Manganiphosphat: $\overset{III}{Mn^2}(PO^4)^2 + 2H^2O$, bildet ein grünlich-graues Pulver, welches von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen, von concentrirter Salzsäure aber unter Chlorentwickelung gelöst wird. Dasselbe wird gebildet beim allmäligen Eintragen einer concentrirten Lösung von Manganonitrat: $Mn(NO^3)^2$, in Phosphorsäurelösung von 25 Proc., welche auf 100° erhitzt ist, und längeres Erhitzen der Mischung auf 100° C.

Manganiarsenat: $\overset{III}{Mn^2}(AsO^4)^2 + 2H^2O$, ist ein graues Pulver. Die Darstellung desselben entspricht der des Manganiphosphats.

Säuren des Mangans und deren Salze.

Von dem Mangan leiten sich zwei zweibasische Säuren ab. Diese sind:

H^2MnO^4: Mangansäure,
$H^2Mn^2O^8$: Uebermangansäure.

Die Mangansäure: H^2MnO^4, ist im freien Zustande nicht bekannt, da sie sich bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Uebermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat zerlegt. Aus ihren Salzen, welche Manganate genannt werden, geht jedoch hervor, dass sie eine zweibasische Säure ist. Die Manganate sind in Wasser mit intensiv grüner Farbe löslich. Ueber das Verhalten dieser Lösungen siehe Kaliummanganat.

Auch das Anhydrid der Mangansäure, MnO^3, ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Kaliummanganat: K^2MnO^4.

(In 100 Thln., K: 39,59, Mn: 27,92, O: 32,49 oder K^2O: 47,72, MnO^3: 52,28.)

Syn.: *Kalium manganicum*, mangansaures Kalium.

Geschichtliches. Schon Glauber machte im Jahre 1659 die Beobachtung, dass beim Schmelzen von Braunstein mit Salpeter eigenthümliche Farbenerscheinungen auftreten, eine Thatsache, welche später von Pott (1740) und besonders von Scheele (1774) näher untersucht wurde.

Die Bezeichnung *Chamäleon minerale* ist für die durch Glühen von Braunstein mit Salpeter erhaltene Manganschmelze durch Scheele eingeführt worden. Mangansäure und Uebermangansäure unterschied jedoch erst Forchhammer im Jahre 1820, bis im Jahre 1830 von Mitscherlich die Zusammensetzung beider Säuren, sowie auch die ihrer Kaliumsalze ermittelt wurde.

Darstellung. 100 Thle. Kalilauge vom specifischen Gewichte 1,330 bis 1,334 ($33^1/_3$ Proc. KOH) werden in einem blanken eisernen Kessel etwa bis auf den dritten Theil eingedampft, darauf in die derartig concentrirte Lauge ein Gemisch aus 30 Thln. sehr fein gepulverten Braunsteins und 28 Thln. zerriebenen Kaliumchlorats — jedes für sich gepulvert und alsdann mit einander mittelst eines Kartenblattes gemischt — eingetragen und hierauf die Mischung unter stetem Umrühren zur staubigen Trockne verdunstet. Die so gewonnene trockene Masse wird in einem hessischen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der breiartigen Masse sich in Wasser nahezu vollständig mit intensiv grüner Farbe auflöst. Das Erhitzen des Gemisches darf nicht bis zum vollständigen Schmelzen fortgesetzt werden, da in letzterem Falle eine Zersetzung des gebildeten Kaliummanganats eintritt:

$$3MnO^2 + 6KOH + KClO^3 = 3K^2MnO^4 + KCl + 3H^2O$$

Mangansuperoxyd	Kaliumhydroxyd	Kaliumchlorat	Kaliummanganat	Chlorkalium	Wasser

Die heisse breiartige Masse ist hierauf auf eine Eisenplatte auszugiessen, nach dem Erkalten zu zerkleinern und mit Wasser auszuziehen.

Dampft man die klare, nöthigenfalls durch Asbest filtrirte Lösung bei möglichstem Abschluss der Luft im Vacuum ein, so scheidet sich das Kaliummanganat, in dunkelgrünen, fast schwarzen Krystallen ab.

Zur technischen Darstellung erhitzt man 4 Thle. festen Aetzkalis mit 1 Thl. sehr fein gepulverten, möglichst reinen Braunsteins in einem eisernen Grapen so lange unter Umrühren bei dunkler Rothgluth, bis sich die Masse nahezu vollständig in Wasser auflöst. Auch durch Zusammenschmelzen von 14 Thln. Aetzkali und 1 Thl. Salpeter und allmäliges Eintragen von 6 Thln. erhitztem, fein gepulverten Braunsteins, wird Kaliummanganat bereitet. Die Operation ist beendet, wenn sich eine Probe der grünen Schmelze klar in Wasser löst.

Eigenschaften. Das Kaliummanganat krystallisirt in dunkelgrün gefärbten, fast schwarzen, rhombischen Krystallen, welche isomorph mit denen des Kaliumsulfats sind. In Wasser lösen sich dieselben leicht mit dunkelgrüner Farbe auf. Lässt man eine derartige Lösung an der Luft stehen, so geht die Farbe allmälig durch Blau und Violett in Roth über, indem sich Kaliumpermanganat bildet (s. S. 784). Durch Erwärmen, durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid oder durch Zusatz von Salpetersäure, oder von Chlor- oder Bromwasser wird diese Umwandlung sehr beschleunigt. Wegen dieses Farbenwechsels wurde das Kaliummanganat von den älteren Chemikern als *Chamäleon minerale* bezeichnet. Organische Substanzen, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Körper entfärben die Lösung des Kaliummanganats, indem sie dem Salze, ähnlich wie dem Kaliumpermanganat (s. unten), Sauerstoff

entziehen. Die Lösung des Kaliummanganats kann daher nicht durch Papier, sondern nur durch Asbest, Glaswolle und ähnliche Substanzen filtrirt werden.

Natrimmanganat: Na^2MnO^4, wird erhalten durch längeres Glühen gleicher Theile Braunstein und Natriumnitrat, durch längeres Erhitzen von 12 Thln. Aetznatron mit 3,5 Thln. Braunstein in flachen Gefässen zur dunkelen Rothgluth unter häufigem Umrühren, sowie beim allmäligen Eintragen von 6 Thln. erhitztem Braunsteinpulver in ein schmelzendes Gemisch aus 10 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Salpeter. Aus der stark abgekühlten concentrirten Lösung scheiden sich grüne Krystalle: $Na^2MnO^4 + 10H^2O$, aus, welche isomorph mit dem Natriumsulfat sind.

Baryummanganat: $BaMnO^4$, entsteht am leichtesten beim Glühen eines Gemisches von 1 Thl. fein gepulverten reinen Braunsteins mit 4 Thln. Baryumnitrat und rasches Auswaschen der grünen Masse mit heissem Wasser. Dasselbe wird auch gebildet beim Erwärmen von Kaliumpermanganat mit Barytwasser, sowie beim Fällen von Kaliummanganatlösung mit Chlorbaryum bei Siedehitze[1]). Smaragdgrünes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver: Barytgrün.

Die Uebermangansäure: $H^2Mn^2O^8$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Man erhält letztere in Gestalt einer rothen, sehr leicht zersetzbaren Flüssigkeit bei dem Uebergiessen von Baryumpermanganat mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Anhydrid der Uebermangansäure: Mn^2O^7, entsteht, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Portionen in gut abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure einträgt. Aus der so erhaltenen, intensiv grün gefärbten Flüssigkeit scheidet sich das Uebermangansäureanhydrid beim Stehen an feuchter Luft oder auf Zusatz einiger Tropfen Wasser als ein schweres, grünlich-schwarzes, leicht zersetzbares Liquidum ab, welches begierig Wasser anzieht und sich darin mit violetter Farbe löst. Beim Aufbewahren erleidet das Uebermangansäureanhydrid unter Abgabe von Sauerstoff eine Zersetzung, welche bei raschem Erwärmen sich sogar bis zur Explosion steigert. Sowohl die Uebermangansäure, als auch ihr Anhydrid wirken in Folge der leichten Abgabe von Sauerstoff als energische Oxydationsmittel.

Kaliumpermanganat, $K^2Mn^2O^8$.

Moleculargewicht: 316.

(In 100 Thln., K: 24,68, Mn: 34,81, O: 40,51 oder K^2O: 29,74, Mn^2O^7: 70,26).

Syn.: *Kalium hypermanganicum*, *Kali hypermanganicum*, übermangansaures Kalium.

Ueber das Geschichtliche siehe Kaliummanganat.

Darstellung. Um das Kaliummanganat (siehe oben) in Kaliumpermanganat zu verwandeln, weiche man die gepulverte grüne Schmelze jenes Salzes

[1]) Nach E. Donath durch Glühen von 1 Thl. Manganocarbonat mit 2 bis 2½ Thln. Baryumsuperoxyd, oder von 1 Thl. Braunstein (von 90 Proc. MnO^2) mit 3 Thln. Baryumsuperoxyd.

mit der doppelten Menge heissen Wassers auf, giesse die erzielte grüne Lösung nach dem Absetzen klar ab und rühre den Rückstand von Neuem mit heissem Wasser an, um nach dem Absetzen die Lösung abermals klar abzugiessen. Die letzten Antheile der Lösung sind durch Filtration durch Asbest — nicht durch Papier — zu klären. Die auf diese Weise erhaltenen, mit einander gemischten Flüssigkeiten werden alsdann im Wasserbade erwärmt und in dieselben so lange Kohlensäureanhydrid eingeleitet, bis sie eine rein rothviolette Farbe angenommen haben:

$$3\,K^2MnO^4 + 2\,CO^2 + H^2O = K^2Mn^2O^8 + H^2MnO^3 + 2\,K^2CO^3$$

	$3\,K^2MnO^4$ Kalium-manganat	$+$ $2\,CO^2$ Kohlensäure-anhydrid	$+$ H^2O Wasser	
$=$	$K^2Mn^2O^8$ Kalium-permanganat	$+$ H^2MnO^3 Mangansuperoxyd-hydrat	$+$ $2\,K^2CO^3$ Kalium-carbonat	

Auch durch blosses Kochen wird die Lösung des Kaliummanganats in eine solche von Kaliumpermanganat umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Mangansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd:

$$3\,K^2MnO^4 + 3\,H^2O = K^2Mn^2O^8 + H^2MnO^3 + 4\,KOH$$

$3\,K^2MnO^4$	$3\,H^2O$	$K^2Mn^2O^8$	H^2MnO^3	$4\,KOH$
Kalium-manganat	Wasser	Kalium-permanganat	Mangansuper-oxydhydrat	Kalium-hydroxyd

Eine ähnliche Umwandlung bewirkt ein Zusatz von Salpetersäure oder eine Behandlung der Lösung mit Chlor oder Brom.

Nachdem sich das Mangansuperoxydhydrat vollständig abgesetzt hat, ziehe man die klare Lösung mittelst eines Hebers ab, filtrire die letzten trüben Antheile durch Asbest oder durch Glaswolle, und dampfe die Flüssigkeit, vor Staub geschützt, möglichst rasch soweit ein, bis sich auf der Oberfläche eine schwache Salzhaut bildet. Hierauf lasse man erkalten, sammele die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Trichter und trockne sie nach dem vollständigen Abtropfen auf einem Dachziegel. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzielt werden.

Die technische Darstellung des Kaliumpermanganats geschieht in einer ähnlichen Weise unter Anwendung der concentrirten Lösung der technisch bereiteten Kaliummanganatschmelze (s. S. 782). Behufs Gewinnung des rohen Kaliumpermanganats werden die geklärten Lösungen direct zur Trockne verdampft.

Eigenschaften. Das Kaliumpermanganat krystallisirt in wohlausgebildeten, metallglänzenden, fast schwarzen, rhombischen Prismen vom specifischen Gewichte 2,71, welche isomorph mit dem Kaliumperchlorat: $KClO^4$, sind. Aus letzterem Grunde wird dem Kaliumpermanganat auch häufig die Formel $KMnO^4$ zuertheilt. Das Kaliumpermanganat löst sich in 16 Thln. Wasser von 15⁰ und in 3 Thln. Wasser von 100⁰ zu einer intensiv violett-rothen Flüssigkeit: Chamäleonlösung. Die concentrirte Chamäleonlösung besitzt eine violett- bis blau-rothe, die verdünnte eine rein rothe Färbung. Bei der Aufbewahrung erleiden die Lösungen des Kaliumpermanganats, namentlich, wenn sie sehr verdünnt sind, allmälig unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat eine Zersetzung. Unter dem Einflusse des Lichtes vollzieht sich diese Zersetzung mit noch grösserer Leichtigkeit. Das übermangansaure Kalium gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, indem es sehr leicht einen

Theil seines Sauerstoffs an oxydirbare anorganische und organische Substanzen abgiebt. Vollziehen sich diese Oxydationen in neutraler Lösung, d. h. bei Abwesenheit einer freien Mineralsäure, so giebt 1 Mol. $K^2Mn^2O^8$ 3 Atome Sauerstoff ab und es entsteht hierbei ein brauner, flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10} = 4\,MnO^2 + H^2O + KOH$; ist dagegen eine zur Lösung des bei der Oxydation entstehenden Niederschlages genügende Menge freier Mineralsäure vorhanden, so wird das der letzteren entsprechende Manganoxydulsalz gebildet:

$$3\,C^2H^6O + 2\,K^2Mn^2O^8 = KH^3Mn^4O^{10} + 3\,C^2H^3KO^2 + 3\,H^2O$$

Aethylalkohol ... Essigsaures Kalium ... Wasser

$$10\,FeSO^4 + K^2Mn^2O^8 + 8\,H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 5\,Fe^2(SO^4)^3 + 8\,H^2O$$

Eisenoxydulsulfat ... Kaliumpermanganat ... Schwefelsäure ... Kaliumsulfat ... Manganosulfat ... Eisenoxydsulfat ... Wasser

Bei letzterer Oxydation giebt somit 1 Mol. $K^2Mn^2O^8$ 5 Atome Sauerstoff ab, welche zur Oxydation Verwendung finden.

Metallisches Quecksilber wird vom Kaliumpermanganat schon mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, rascher noch unter Anwendung von Wärme. Magnesium und Aluminium werden durch Kaliumpermanganat in der Kälte nicht, in der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt. Kupfer und Zink erleiden hierdurch keine Veränderung.

Da alle organischen Körper entfärbend, d. h. reducirend auf Kaliumpermanganat einwirken, so kann die Lösung desselben nicht durch Papier filtrirt werden. Der Leichtigkeit, mit welcher das Kaliumpermanganat besonders organische Stoffe oxydirt, verdankt es auch seine Anwendung als Desinfectionsmittel, da es in Folge dessen im hohen Maasse die Fähigkeit besitzt, riechende Fäulnissstoffe, sowie schädliche Organismen durch Oxydation zu zerstören.

Auf der leichten Reducirbarkeit beruht auch die Anwendung des Kaliumpermanganats zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens und der organischen Substanzen im Trinkwasser (siehe dort).

Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung des Kaliumpermanganats mit Kalilauge, so färbt sich dieselbe zunächst blau-violett, allmälig geht aber die Färbung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung von Kaliummanganat in Grün über. Es scheint jedoch diese Reduction des Kaliumpermanganats zu Kaliummanganat nicht eine Eigenschaft des Kaliumhydroxyds zu sein, sondern nur durch die Gegenwart kleiner Mengen von organischen Substanzen veranlasst zu werden, da frisch geschmolzenes Aetzkali oder Aetznatron ebensowenig wie reines Ammoniak eine solche Veränderung bewirken. Kocht man eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat mit concentrirter Kalilauge, so entwickelt sich Sauerstoff; beim Erkalten scheidet sich alsdann ein dunkelgrünes, krystallinisches Pulver von Kaliummanganat ab:

$$K^2Mn^2O^8 + 2\,KOH = 2\,K^2MnO^4 + H^2O + O.$$

Wird Kaliumpermanganat in kalte concentrirte Schwefelsäure oder in höchst concentrirte Phosphorsäure eingetragen, so erhält man eine grüne Lösung, welche ozonisirten Sauerstoff in reichlicher Menge entwickelt. Wird die Lösung des Kaliumpermanganats in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, so entsteht unter Entwickelung von Sauerstoff Manganoxydulsulfat und Mangansuperoxydhydrat:

$$2\,K^2Mn^2O^8 + 3\,H^2SO^4 = MnSO^4 + 2\,K^2SO^4 + 3\,(MnO^2.H^2O) + 7\,O$$

$2\,K^2Mn^2O^8$	+	$3\,H^2SO^4$	=	$MnSO^4$
Kalium-permanganat		Schwefelsäure		Manganoxydul-sulfat
+ $2\,K^2SO^4$	+	$3\,(MnO^2.H^2O)$	+	$7\,O$
Kaliumsulfat		Mangansuperoxyd-hydrat		Sauerstoff

Ueber das Verhalten der Lösung des Kaliumpermanganats in concentrirter Schwefelsäure an feuchter Luft siehe S. 783.

In starker Verdünnung ist Schwefelsäure ohne Einwirkung auf übermangansaures Kalium. Aus Salzsäure macht das Kaliumpermanganat Chlor frei:

$$K^2Mn^2O^8 + 16\,HCl = 2\,MnCl^2 + 2\,KCl + 8\,H^2O + 10\,Cl$$

$K^2Mn^2O^8$	+	$16\,HCl$	=	$2\,MnCl^2$
Kalium-permanganat		Chlorwasser-stoff		Manganchlorür
+ $2\,KCl$	+	$8\,H^2O$	+	$10\,Cl$
Chlorkalium		Wasser		Chlor

Beim Glühen geben 2 Mol. des Kaliumpermanganats 6 At. Sauerstoff ab, und es resultirt nach dem sorgfältigen Auswaschen des Rückstandes eine Verbindung von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10}$.

Prüfung. Die Reinheit des Kaliumpermanganats giebt sich zunächst zu erkennen durch die gute Ausbildung und die trockene, metallglänzende Beschaffenheit der Krystalle. In Wasser seien dieselben leicht zu einer violettroth gefärbten, nichts absetzenden Flüssigkeit löslich. Soll das Salz auf Chlorkalium, Kaliumsulfat oder Kaliumnitrat geprüft werden, so entfärbe man zunächst die Lösung desselben durch Digestion mit etwas Oxalsäure oder etwas Alkohol, und prüfe alsdann das Filtrat auf jene Salze. Die Anwesenheit von Chlorkalium macht sich durch eine Trübung kenntlich, welche eine Probe der mit Salpetersäure angesäuerten, manganfreien Flüssigkeit auf Zusatz von Silbernitratlösung erleidet, die von Kaliumsulfat durch eine Trübung, welche salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung in einer anderen Probe derselben verursacht. Behufs Prüfung auf Kaliumnitrat vermische man eine dritte Probe jenes manganfreien Filtrates mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und überschichte die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung. Eine an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten auftretende braune Zone beweist die Anwesenheit der Salpetersäure.

Anwendung. Das Kaliumpermanganat dient als äusserliches Arzneimittel, als Oxydationsmittel, zu maassanalytischen Zwecken, als Desinfectionsmittel etc.

Liquor kalii permanganici volumetricus
Pharm. germ. Ed. II.

Unter obiger Bezeichnung dient eine Kaliumpermanganatlösung 1 : 1000 bereitet. Von dieser Lösung sollen 56 ccm erforderlich sein, um eine Lösung von 0,1 g Clavierdraht in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) blass-rosa zu färben.

Nach der Gleichung:

$$10[FeSO^4 + 7H^2O] + K^2Mn^2O^8 + 8H^2SO^4 = 5[Fe^2(SO^4)^3]$$
$$\underset{\text{Fe : 560}}{2780} \qquad 316$$
$$+ 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 78H^2O$$

entsprechen 560 Thle. Fe 316 Thln. $K^2Mn^2O^8$, mithin 0,1 g Fe 0,05643 g $K^2Mn^2O^8$:

$$560 : 316 = 0,1 \quad x ; \quad x = 0,05643$$

Diese Menge von 0,05643 g $K^2Mn^2O^8$ muss in 56 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung enthalten sein, wenn letztere die aus 0,1 g Eisen bereitete Lösung oxydiren (blass-rosa färben) soll; 1000 ccm dieser Lösung enthalten dann 1,008 g $K^2Mn^2O^8$:

$$56 : 0,05643 = 1000 : x; \quad x = 1,008.$$

Da obige Kaliumpermanganatlösung schon nach kurzer Zeit ihren Titer ändert, so ist es zweckmässiger, sich zu maassanalytischen Zwecken einer titrirten Chamäleonlösung zu bedienen, deren Titer **vor dem Gebrauch jedesmal neu festzustellen** ist.

Titrirte Kaliumpermanganatlösung.

Chamäleonlösung.

Zur Herstellung einer titrirten Chamäleonlösung löse man sich, wie S. 217 erörtert ist, 4 bis 5 g Kaliumpermanganat (ungefähr gewogen) zu 1000 ccm auf, giesse dieselbe nach mehrtägigem Absetzenlassen von dem geringen Bodensatze klar ab, und stelle dann ihren Wirkungswerth fest. Letzterer lässt sich derartig bemessen, dass man ermittelt, wie viel Gramm Kaliumpermanganat in 1 ccm enthalten sind: **Kaliumpermanganattiter**, oder welcher Menge Eisen jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht: **Eisentiter**. Diese Einstellung kann direct gegen metallisches Eisen (s. oben), gegen Ammonium-Ferrosulfat, gegen Oxalsäure, sowie gegen Jodkalium und Natriumthiosulfat geschehen.

a) **Gegen Eisen.** Eine beliebige Menge rostfreien Clavierdrahts werde genau abgewogen (circa 0,1 g), in einer mit Bunsen'schem Verschluss versehenen Kochflasche in 20 bis 30 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und hierauf mit soviel der einzustellenden Chamäleonlösung (aus einer Gay-Lussac'schen Bürette) versetzt, bis die Mischung eine

bleibende blass-rosarothe Färbung)[1]) angenommen hat. Nach obiger Gleichung entsprechen dann 560 Gew.-Thle. Eisen 316 Gew.-Thln. $K^2Mn^2O^8$. Angenommen, man habe 0,11 g Eisen abgewogen und deren Lösung habe zur Titration 13,2 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung verbraucht, so enthielten dann 13,2 ccm 0,06207 g $K^2Mn^2O^8$, oder 1 ccm = 0,004702 g $K^2Mn^2O^8$:

$$560 : 316 = 0{,}11 : x; \quad x = 0{,}06207.$$

Da ferner 13,2 ccm dieser Chamäleonlösung 0,11 g Eisen entsprechen, so entspricht 1 ccm 0,008333 g Fe oder 0,041367 g ($FeSO^4 + 7H^2O$):

$$\underset{56}{Fe} : \underset{278}{(FeSO^4 + 7H^2O)} = 0{,}008333 : x; \quad x = 0{,}041367$$

b) Gegen Ammonium-Ferrosulfat. 3,92 g zerriebenen und zwischen Fliesspapier gepressten, reinen Ammonium-Ferrosulfats: $[(NH^4)^2SO^4 + FeSO^4 + 6H^2O]$ werden in einem 100 ccm-Kolben in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und diese Lösung zu 100 ccm mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung messe man mittelst einer Pipette 10 ccm in ein Becherglas ab, füge noch 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser zu und titrire mit der einzustellenden Chamäleonlösung bis zur bleibenden blass-rosarothen Färbung[1]). Die zu dieser Titration verbrauchte Cubikcentimeterzahl der Chamäleonlösung enthält 0,0316 g $K^2Mn^2O^8$, bezüglich entspricht 0,056 g Fe oder 0,278 g ($FeSO^4 + 7H^2O$).

Nach der Gleichung:

$$10\,\underset{\substack{3920\\(Fe\,:\,560)}}{[FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O]} + \underset{316}{K^2Mn^2O^8} + 8H^2SO^4 = 5\,[Fe^2(SO^4)^3]$$
$$+ 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 10(NH^4)^2SO^4 + 68H^2O$$

entsprechen 3920 Gew.-Thle. $[FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O]$ = 560 Gew.-Thln. Fe : 316 Gew.-Thln. $K^2Mn^2O^8$; 10 ccm obiger Lösung = 0,392 g $[FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O]$ = 0,056 g Fe entsprechen somit 0,0316 g $K^2Mn^2O^8$.

Angenommen, es seien zur Titration von 0,392 g $[FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O]$ 6,7 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung erforderlich gewesen, so würden in demselben 0,0316 g $K^2Mn^2O^8$ enthalten sein, oder 1 ccm derselben würde enthalten 0,004716 g $K^2Mn^2O^8$. Jene 6,7 ccm Chamäleonlösung würden ferner 0,056 g Fe entsprechen, oder 1 ccm derselben = 0,008358 g Fe.

c) Gegen Oxalsäure. 0,63 g zerriebener und zwischen Fliesspapier gepresster, chemisch reiner Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, werde zu 100 ccm gelöst und von dieser Lösung 10 ccm = 0,063 g $[C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ zur Einstellung in der auf S. 218 erörterten Weise verwendet. Die zu dieser Titration verbrauchte Cubikcentimeterzahl der Chamäleonlösung enthält 0,0316 g $K^2Mn^2O^8$, bezüglich entspricht 0,056 g Fe oder 0,278 g ($FeSO^4 + 7H^2O$).

Nach der Gleichung:

$$5\,\underset{630}{(C^2H^2O^4 + 2H^2O)} + \underset{316}{K^2Mn^2O^8} + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4$$
$$+ 10CO^2 + 18H^2O$$

entsprechen 630 Gew.-Thle. ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) 316 Gew.-Thln. $K^2Mn^2O^8$; 10 ccm obiger Lösung = 0,063 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) entsprechen somit 0,0316 g $K^2Mn^2O^8$. Da nun 0,063 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) gegen Kaliumpermanganat den

---

[1]) Man stelle das Gefäss auf weisses Papier.

gleichen Wirkungswerth haben wie 0,056 g Fe, so ergiebt sich somit auch unmittelbar der Eisentiter der einzustellenden Chamäleonlösung.

Angenommen, es seien zur Titration von 0,063 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) 6,7 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung erforderlich gewesen, so würden in demselben 0,0316 g $K^2Mn^2O^8$ enthalten sein, bezüglich sie würden 0,056 g Fe entsprechen, oder 1 ccm Chamäleonlösung = 0,004716 g $K^2Mn^2O^8$ oder = 0,008358 g Fe.

d) Gegen Jodkalium und Natriumthiosulfat. Diese sehr bequeme und besonders zuverlässige Einstellungsmethode beruht darauf, dass 1 Mol. $K^2Mn^2O^8$ aus angesäuerter Jodkaliumlösung 10 At. Jod abscheidet, die dann durch Titration mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung dem Gewicht nach ermittelt werden können:

$$\underset{\substack{316\\(63,2)}}{10\,KJ + K^2Mn^2O^8} + 16\,HCl = \underset{\substack{1270\\(254)}}{10\,J} + 8\,H^2O + 2\,MnCl^2 + 12\,KCl$$

$$\underset{496}{2\,(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)} + \underset{254}{2\,J} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O.$$

Nach obigen Gleichungen entsprechen:

	63,2 g $K^2Mn^2O^8$	254 g J	496 g $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$
oder	31,6 g „	127 g „	248 g „
„	3,16 g „	12,7 g „	24,8 g „

Die Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung enthält jedoch 24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) zu 1000 ccm gelöst; jene 1000 ccm letzterer Lösung werden somit 3,16 g $K^2Mn^2O^8$ oder 1 ccm derselben 0,00316 g $K^2Mn^2O^8$ entsprechen.

Zu dieser Einstellung löse man etwa 1 g jodsäurefreien Jodkaliums in 20 ccm Wasser, säure diese Lösung stark mit Salzsäure an und füge unter Umschwenken 10 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung zu. Das hierdurch ausgeschiedene, durch den Ueberschuss an Jodkalium jedoch in Lösung gehaltene Jod werde hierauf mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt (vergl. S. 523). Letztere Lösung ist jedoch zuvor durch Einstellung gegen Kaliumdichromat (s. S. 523) auf ihren richtigen Gehalt zu prüfen.

Angenommen, es seien unter obigen Bedingungen 15 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht, so würden die angewendeten 10 ccm-Chamäleonlösung 15 × 0,00316 g $K^2Mn^2O^8$ = 0,0474 g $K^2Mn^2O^8$ oder 1 ccm 0,00474 g $K^2Mn^2O^8$ enthalten. Da 316 Gew.-Thle. $K^2Mn^2O^8$ 560 Gew.-Thln. Eisen: Fe, und 2780 Gew.-Thln. Eisenvitriol: $FeSO^4 + 7H^2O$, entsprechen, so lässt sich hieraus auch der Eisentiter leicht berechnen.

Die übrigen Salze der Uebermangansäure haben sowohl in ihrem Aeusseren, als auch in ihren Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalze. Auch sie bilden gewöhnlich tief rothe, in Wasser leicht mit rother Farbe lösliche Krystalle, welche meist auf eine ähnliche Weise wie das Kaliumsalz bereitet werden.

Natriumpermanganat: $Na^2Mn^2O^8 + 6H^2O$, wird in ähnlicher Weise wie das Kaliumpermanganat dargestellt. Es ist sehr hygroskopisch und daher nur schwer krystallisirbar.

Ammoniumpermanganat: $(NH^4)^2Mn^2O^8$, ist isomorph mit dem Kaliumsalze. Es wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumpermanganat und Ammoniumsulfat oder von Silberpermanganat und Chlorammonium. Beim Erhitzen wird es leicht zersetzt.

Baryumpermanganat: $BaMn^2O^8$, bildet nadelförmige, fast schwarz gefärbte Krystalle. Man erhält dasselbe durch Zersetzung von Baryumman-

ganat, welches in Wasser aufgeschwemmt ist, durch Kohlensäureanhydrid oder durch Einwirkung von Chlorbaryum auf Silberpermanganat.

Calciumpermanganat: $CaMn^2O^8 + 5H^2O$, Strontiumpermanganat: $SrMn^2O^8 + 4H^2O$, und Magnesiumpermanganat: $MgMn^2O^8 + 6H^2O$, sind zerfliessliche Salze.

Zinkpermanganat: $ZnMn^2O^8$, krystallisirt in leicht zersetzlichen, tief dunkelroth gefärbten, tafelförmigen Krystallen. Dasselbe wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumpermanganat und Zinksulfat oder von Silberpermanganat und Chlorzink. Die hierbei erzielte, violettroth gefärbte Lösung ist im Vacuum einzudampfen.

Das specifische Gewicht der Zinkpermanganatlösung beträgt bei 15° C. nach J. Biel:

Proc. $ZnMn^2O^8$:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spec. Gew.:	1,010	1,019	1,029	1,039	1,049	1,059	1,069	1,080	1,090	1,101

Schwefelverbindungen des Mangans.

Es sind zwei Verbindungen des Schwefels mit dem Mangan bekannt:
MnS: Einfach-Schwefelmangan,
MnS^2: Zweifach-Schwefelmangan.

Das Einfach-Schwefelmangan: MnS, kommt in der Natur in schwarzen würfelförmigen Krystallen als Manganblende vor. Künstlich wird dasselbe als ein grünes Pulver durch Erhitzen der Manganoxyde im Schwefelwasserstoffstrome erhalten.

Aus den Lösungen der Manganoxydulsalze scheiden die Sulfüre der Alkalimetalle einen fleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan ab, welcher sich an der Luft leicht oxydirt und dadurch eine braune Farbe annimmt.

Das Zweifach-Schwefelmangan: MnS^2, findet sich natürlich als Hauerit in rothbraunen, regulären Krystallen.

Chrom, Cr.

Atomgewicht 52,5, vierwerthig.

Geschichtliches. Das Chrom wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in dem bereits früher bekannten sibirischen Rothbleierze entdeckt. Vauquelin erkannte das genannte Mineral als eine Verbindung von Bleioxyd mit einer neuen, eigenthümlichen Säure, deren metallische Grundlage er nach dem griechischen Worte χρῶμα: Farbe, benannte, da die Verbindungen derselben sich meist durch eine schöne Farbe auszeichnen. 1798 wurde das Chrom im Smaragd, 1799 im Chromeisenstein und 1800 im Serpentin aufgefunden.

Vorkommen. Im metallischen Zustande findet sich das Chrom nicht in der Natur, auch seine Verbindungen sind weder sehr verbreitet, noch finden sie sich in grösserer Menge vor. Das wichtigste Chromerz

ist der Chromeisenstein: $FeCr^2O^4 = FeOCr^2O^3$, eine mit dem Magneteisenstein isomorphe Verbindung. Derselbe findet sich meist in derben krystallinischen Massen vom specifischen Gewichte 4,4 bis 4,6, die einen undeutlich muscheligen Bruch besitzen, seltener in schwarzen, octaëdrischen Körnern. In ersterer Form kommt der Chromeisenstein besonders vor in Pennsylvanien, in Norwegen, im Banat (bei Alt-Orsowa), im Ural (bei Jekaterinenburg), in Neu-Caledonien etc., in letzterer Gestalt in Nord-Griechenland und Ile-à-Vaches. Noch seltener als im Chromeisenstein findet sich das Chrom als Rothbleierz (Krokoit): $PbCrO^4$, als Vauquelinit: $PbCrO^4 + CuCrO^4 + PbO$, als Phönicit (Melanochroit): $2PbCrO^4 + PbO$. Verschiedene Mineralien, wie der Beryll, der Smaragd, der Serpentin, verdanken ihre Färbung einem kleinen Gehalte an Chromoxyd. Spuren von Chrom kommen ferner in einigen Silicaten, Glimmern, Augiten etc. vor.

Darstellung. Das Chrom wird im metallischen Zustande gewonnen durch Glühen eines Gemisches aus Chromchlorid, Chlorkalium, Chlornatrium und metallischem Zink; durch Reduction von Chromoxyd mittelst Kohle bei stärkster Weissgluth, sowie durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium.

Eigenschaften. Das metallische Chrom bildet ein graues, krystallinisches, zum Theil aus mikroskopisch kleinen Rhomboëdern bestehendes, sehr schwer schmelzbares, nicht magnetisches Pulver vom specifischen Gewicht 6,8. An der Luft oxydirt es sich, selbst bei Glühhitze nur sehr langsam.

Salzsäure löst das Metall leicht unter Entwickelung von Wasserstoff, ebenso verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure, selbst heisse concentrirte, wirkt nicht auf dasselbe ein.

Erkennung. Das Chrom und seine Verbindungen können leicht durch folgendes Verhalten erkannt werden: Schmilzt man eine Chromverbindung mit etwas kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf dem Platinbleche oder in einem Porcellantiegel, so erhält man eine gelbe Schmelze von chromsaurem Alkali, die nach dem Ausziehen mit Wasser und Filtriren eine gelb gefärbte Lösung liefert, welche nach der Neutralisation mit Essigsäure oder Salpetersäure die unter Chromsäure angegebenen Reactionen liefert. — Die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der oxydirenden, wie auch in der reducirenden Löthrohrflamme grün gefärbt, wogegen die Boraxperle nur in der Reductionsflamme eine schön grüne Färbung von borsaurem Chromoxyd annimmt, in der Oxydationsflamme aber in Folge der Bildung von chromsaurem Natrium gelb gefärbt erscheint.

Quantitative Bestimmung. Das Chrom wird gewöhnlich als Chromoxyd: Cr^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Chrom bereits als Chromoxyd vorhanden, so versetze man die erkaltete, verdünnte Lösung desselben mit Ammoniak in geringem Ueberschusse, lasse absetzen, filtrire die wasserhelle Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Chromhydroxyd ab, wasche letzteres sorgfältig aus, trockne, glühe und wäge dasselbe. Ein grösserer Ueberschuss von Ammo-

niak ist bei der Fällung des Chromhydroxyds zu vermeiden, da in demselben das Chromhydroxyd, namentlich bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen, mit rothvioletter Farbe etwas löslich ist. In letzterem Falle ist die Flüssigkeit mit dem Niederschlage bis zur Verjagung des freien Ammoniaks zu erwärmen.

Ist das Chrom in einer Flüssigkeit als Chromsäure vorhanden, so führe man dieselbe in nicht zu verdünnter Lösung durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol zunächst in Chromoxydsalz über und verfahre alsdann, nach der Verjagung des Alkohols, wie oben erörtert.

Die Umrechnung der auf diese Weise ermittelten Chromoxydmenge auf Chrom oder Chromsäureanhydrid geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(153,0)}{Cr^2O^3} : \underset{(105,0)}{2\,Cr} = \text{gefundene Menge } Cr^2O^3 : x$$

$$\underset{(153,0)}{Cr^2O^3} : \underset{(201,0)}{2\,CrO^3} = \text{gefundene Menge } Cr^2O^3 : x.$$

Verbindungen des Chroms.

Chlorverbindungen.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Chrom zu zwei Verbindungen. Diese sind:

$CrCl^2$: Chromchlorür,
Cr^2Cl^6: Chromchlorid.

Chromchlorür: $CrCl^2$. Das Chromchlorür wird als eine weisse, krystallinische Masse erhalten durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromchlorid. In Wasser löst sich das Salz leicht mit blauer Farbe auf. Die Lösung des Chromchlorürs, welche auch durch Reduction von Chromchlorid mit Zink und Salzsäure bereitet werden kann, nimmt aus der Luft begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Folge dessen in eine grüne Flüssigkeit, die ein Chromoxychlorür: $CrOCl^2$, gelöst enthält. Chromchlorürlösung dient daher als Absorptionsmittel für Sauerstoff. Zu diesem Zwecke scheidet man durch Natriumacetat aus obiger, durch Reduction mit Zink und Salzsäure erhaltenen Chromchlorürlösung Chromoacetat: $Cr(C^2H^3O^2)^2$, ab und löst letzteres bei Luftabschluss in Salzsäure.

Chromchlorid: Cr^2Cl^6. Das Chromchlorid wird wasserfrei in prächtigen, pfirsichblüthrothen, glänzenden Blättchen gewonnen durch Glühen eines innigen Gemenges aus Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome. Das so erhaltene Chromchlorid ist im reinen Zustande in Wasser unlöslich, fügt man jedoch eine Spur Chromchlorür zu, so löst es sich leicht und vollständig zu einer grün gefärbten Flüssigkeit auf. Durch Erhitzen an der Luft verliert das Chromchlorid Chlor, unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff, in Folge dessen geht es zunächst in ein Oxychlorid, schliesslich ganz in Chromoxyd über.

In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure, ebenso als Rückstand bei der Darstellung von Chlor aus Kaliumdichromat (s. S. 203). Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Chromchlorid beim langsamen Verdunsten in grünen, sehr leicht löslichen Krystallen von der Zusammensetzung: $Cr^2Cl^6 + 12\,H^2O$, ab.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Chroms.

Chrom und Sauerstoff verbinden sich in verschiedenen Mengenverhältnissen. Es sind bekannt:

CrO: Chromoxydul,
Cr^2O^3: Chromoxyd,
CrO^3: Chromsäureanhydrid.

Ausser diesen drei, im isolirten Zustande bekannten Verbindungen scheint noch ein Chromsuperoxyd (chromsaures Chromoxyd): CrO^2 oder Cr^3O^6, ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Chromoxyduloxyd: Cr^3O^4, sowie ein dem Uebermangansäureanhydrid entsprechendes Ueberchromsäureanhydrid: Cr^2O^7, zu existiren.

Chromoxydul: CrO. Das Chromoxydul ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff im reinen Zustande nicht bekannt.

Das Chromhydroxydul: $Cr(OH)^2$, scheidet sich aus einer Lösung von Chromchlorür auf Zusatz von Kalihydrat als ein brauner Niederschlag ab. Dasselbe besitzt jedoch eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es das Wasser zersetzt und sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Chromoxyduloxyd verwandelt.

Chromoxyd: Cr^2O^3. Das Chromoxyd kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Als amorphes, heller oder dunkler grün gefärbtes Pulver wird dasselbe erhalten durch Glühen von Chromhydroxyd, von Chromsäureanhydrid, von Ammoniumdichromat und von Mercurodichromat. Auch durch Glühen eines Gemenges gleicher Theile Kaliumdichromat und Salmiak oder eines Gemenges aus 5 Thln. Kaliumdichromat und 1 Thl. Schwefel, und Auslaugen der in beiden Fällen entstehenden grünen Masse, kann das Chromoxyd bereitet werden.

In dunkelgrünen, fast schwarzen, glänzenden, sehr harten Krystallen, welche mit dem Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind, wird das Chromoxyd erhalten, wenn man die Dämpfe von Chromchlorid durch ein glühendes Rohr leitet oder, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen Kaliumdichromat und Kochsalz unter einer Decke von Kochsalz stark glüht und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auslaugt.

Das stark geglühte Chromoxyd ist selbst in concentrirten Säuren nahezu unlöslich. Durch Erhitzen erleidet das Chromoxyd keine Veränderung. Erst im stärksten Gebläsefeuer schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Von schmelzendem Glase wird das Chromoxyd mit schön grüner Farbe gelöst, dasselbe findet daher Anwendung in der Glas- und Porcellanmalerei.

Das Chromoxyd hat nur schwach basische Eigenschaften, indem es sowohl mit Säuren als auch mit Basen sich verbindet. Zu letzteren Verbindungen: Chromiten, zählt der Chromeisenstein: $FeO.Cr^2O^3$ (s. unter Chrom), das Zinkchromit: $ZnO.Cr^2O^3$, das Manganchromit: $MnO.Cr^2O^3$. Letztere Verbindungen resultiren beim Zusammenschmelzen der betreffenden Oxyde mit Borsäureanhydrid bei Weissgluth.

Chromhydroxyd: $Cr^2(OH)^6$. Das Chromhydroxyd scheidet sich aus den Lösungen der Chromoxydsalze auf Zusatz von Ammoniak als ein voluminöser,

bläulich-grüner Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $Cr^2(OH)^6 + 4H^2O$, nach dem Trocknen bei 100° der Formel $Cr^2(OH)^6$ entspricht. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Chromhydroxyd in Chromoxyd und Wasser. Steigert man die Temperatur noch höher, so erglüht plötzlich die ganze Masse des Chromoxyds, nimmt dabei eine dunkelgrüne Farbe an und verliert gleichzeitig ihre Löslichkeit in Säuren. In einem Ueberschusse von Ammoniak ist das frisch gefällte Chromhydroxyd mit röthlicher Farbe etwas löslich; durch Erwärmen wird es jedoch vollständig wieder aus dieser Lösung abgeschieden.

Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Chromoxydsalze alkalihaltiges Chromhydroxyd ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst, durch Kochen aber wieder vollständig aus dieser Lösung abgeschieden wird.

Unter dem Namen Guignet's Grün wird ein durch seine schön grüne Farbe ausgezeichnetes Chromhydroxyd von der Zusammensetzung: $2Cr^2O^3 + 3H^2O = Cr^2O^3 + Cr^2(OH)^6$ in den Handel gebracht. Dasselbe wird erhalten durch Glühen eines Gemisches aus Kaliumdichromat mit Borsäureanhydrid, und Auslaugen der Masse mit Wasser. Es wird hierbei zunächst borsaures Chromoxyd gebildet, welches bei der Behandlung mit Wasser in Borsäure und Chromhydroxyd zerfällt.

Chromsäureanhydrid: CrO^3.

Moleculargewicht: 100,5.

(In 100 Thln., Cr: 52,24, O: 47,76.)

Syn.: *Acidum chromicum*, Chromsäure, Chromtrioxyd.

Geschichtliches. Das Chromsäureanhydrid wurde zuerst von Vauquelin im Jahre 1797 dargestellt, seine Zusammensetzung jedoch erst von Berzelius ermittelt.

Darstellung. 1) Ein Volum einer bei mittlerer Temperatur gesättigten, wässerigen Lösung von Kaliumdichromat werde mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volume englischer Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich das Chromsäureanhydrid in nadelförmigen Krystallen ab, welche durch Absaugen und Trocknen auf porösen Gyps- oder Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind.

$$K^2Cr^2O^7 + 2H^2SO^4 = 2CrO^3 + 2KHSO^4 + H^2O$$

Kalium-dichromat, Schwefelsäure, Chromsäure-anhydrid, Saures Kaliumsulfat, Wasser

2) 300 g Kaliumdichromat werden in 500 ccm Wasser und 420 ccm englischer Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und alsdann die Mischung zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach Verlauf von 10 bis 12 Stunden giesst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen sauren Kaliumsulfat ab, erwärmt dieselbe auf 80° bis 90° C., fügt noch 150 ccm englischer Schwefelsäure und hierauf allmälig so viel Wasser hinzu, bis das ausgeschiedene Chromsäureanhydrid sich wieder gelöst hat. Darauf verdampft man die Lösung so weit, bis sich eine Krystallhaut zeigt und lässt alsdann die Flüssigkeit erkalten. Nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden ist die grösste Menge des Chromsäureanhydrids auskrystallisirt. Durch weiteres Verdampfen der Mutterlauge können alsdann noch weitere Krystallisationen erzielt werden. Die ausgeschiedenen Krystalle von Chromsäureanhydrid werden auf einem Trichter gesammelt und nach dem

Abtropfen zwischen Ziegelsteinen gepresst. Um das auf diese Weise gewonnene Chromsäureanhydrid noch vollständig von anhaftendem saurem Kaliumsulfat zu befreien, durchfeuchtet man dasselbe wiederholt mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,46 und presst die Krystalle von Neuem zwischen Ziegelsteinen. Schliesslich erhitzt man die derartig gereinigten Krystalle in einer Porcellanschale auf dem Sandbade, bis keine Salpetersäure mehr durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Auch durch Umkrystallisation aus wenig Wasser, unter Zusatz von etwas Baryumchromat — um die Schwefelsäure zu entfernen —, kann das Chromsäureanhydrid gereinigt werden.

Eigenschaften. Das Chromsäureanhydrid bildet glänzende, rothe, rhombische Prismen vom specifischen Gewichte 2,8, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Färbung des Chromsäureanhydrids ist je nach dem Grade der Reinheit eine verschiedene. Die schwefelsäurehaltige Verbindung ist scharlachroth, die reine Verbindung braunroth, stahlglänzend, dem Blutstein ähnlich, gefärbt. An feuchter Luft zerfliesst das Chromsäureanhydrid zu einer rothbraunen, bei weiterem Verdünnen gelbbraunen Flüssigkeit von saurem und gleichzeitig herbem Geschmacke und von stark saurer Reaction. Das reine Chromsäureanhydrid zerfliesst an trockener Luft nur sehr langsam. Die wässerige Lösung des Chromsäureanhydrids enthält die im freien Zustande kaum bekannte Chromsäure: H^2CrO^4.

Von trockenem Schwefelkohlenstoff werden die Krystalle des Chromsäureanhydrids nur sehr langsam gelöst, dieselben können daher darin einige Tage lang unverändert aufbewahrt werden. Eisessig und Benzol lösen das Chromsäureanhydrid in reichlicher Menge. Die meisten organischen Lösungsmittel werden von dem Chromsäureanhydrid unter Reduction zu Chromoxyd angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Anhydrid in reichlicher Menge auf. Setzt man einer Auflösung des Chromsäureanhydrids in concentrirter Schwefelsäure nach und nach etwas Wasser zu, so scheidet sich bei einer ganz bestimmten Concentration (concentrirte Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht mit 16 bis 17 Proc. Wasser vermischt) fast die ganze Menge des gelösten Anhydrids aus, um bei weiterem Wasserzusatze sich wieder aufzulösen.

Wird das Chromsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Sauerstoff und es wird schwefelsaures Chromoxyd gebildet:

$2CrO^3$	+	$3H^2SO^4$	=	$3O$	+	$Cr^2(SO^4)^3$	+	$3H^2O$
Chromsäure-anhydrid		Schwefelsäure		Sauerstoff		Schwefelsaures Chromoxyd		Wasser

Starke Salzsäure führt das Chromsäureanhydrid, unter Entwickelung von Chlor, in Chromchlorid über:

$2CrO^3$	+	$12HCl$	=	$6Cl$	+	Cr^2Cl^6	+	$6H^2O$
Chromsäure-anhydrid		Chlorwasserstoff		Chlor		Chromchlorid		Wasser

Das Chromsäureanhydrid schmilzt ungefähr bei 190°; über 250° erhitzt, giebt es Sauerstoff ab und zerfällt zunächst in schwarzes chromsaures Chromoxyd: CrO^2 oder $Cr^3O^6 = Cr^2O^3 . CrO^3$, welches bei noch höherer Temperatur sich in Chromoxyd: Cr^2O^3, verwandelt.

Da das Chromsäureanhydrid sich überhaupt leicht unter Abgabe von Sauerstoff in Chromoxyd verwandelt, so wirkt dasselbe als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. So wirken schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Zinnchlorür, Zink, Magnesium, ebenso die meisten organischen Verbindungen, namentlich Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker, reducirend auf das Chromsäureanhydrid ein, indem bei vollständiger Reduction grünes Chromoxyd, bei unvollständiger sauerstoffreichere, braune Verbindungen (chromsaures Chromoxyd, Chromsuperoxyd) gebildet werden. Eine Auflösung von Chromsäureanhydrid kann deshalb nicht durch Papier filtrirt werden, ebenso wenig wie man die Krystalle desselben auf Papier trocknen kann.

Auch Ammoniak wirkt reducirend auf das Chromsäureanhydrid ein. Leitet man ersteres über das trockene Anhydrid, so wird letzteres unter lebhaftem Erglühen in Chromoxyd verwandelt, während Stickstoff und Wasserdampf entweichen:

$$\underset{\text{Chromsäure-anhydrid}}{2\,CrO^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH^3} = \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr^2O^3} + \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Bringt man eine wässerige, verdünnte Lösung des Chromsäureanhydrids mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so nimmt die Mischung eine schön blaue Färbung an, vielleicht in Folge der Bildung eines dem Uebermangansäureanhydrid entsprechenden Ueberchromsäureanhydrids (vergl. S. 157). Letztere Verbindung kann der wässerigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether, worin sie mit blauer Farbe löslich ist, entzogen werden.

E r k e n n u n g. Der Nachweis sehr kleiner Mengen von Chromsäureanhydrid kann in sehr scharfer Weise durch obiges Verhalten desselben gegen Wasserstoffsuperoxyd geführt werden. Zu diesem Behufe bereitet man sich eine Wasserstoffsuperoxydlösung, indem man 1 Thl. Baryumsuperoxyd mit ungefähr 100 Thln. Wasser anreibt und dann 2 Thle. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zusetzt. Von dieser Lösung werden nach dem Filtriren 5 bis 10 ccm in einem Reagensglase mit etwas Aether überschichtet und hierzu die s e h r v e r d ü n n t e Lösung des Chromsäureanhydrids in kleinen Portionen unter gelindem Umschütteln zugefügt. Die Anwesenheit der kleinsten Mengen von Chromsäureanhydrid macht sich alsdann durch eine Blaufärbung des Aethers bemerkbar.

Auch durch Ueberschichten der sehr verdünnten wässerigen Lösung des Chromsäureanhydrids mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Guajakharz (1 : 100) lassen sich noch sehr kleine Mengen desselben erkennen, indem an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine blaugrüne Zone, in Folge der Oxydation der in dem Guajakharze ent-

haltenen Guajakonsäure, auftritt. Schüttelt man die Lösung einer Spur Guajakharz in Chloroform mit einer geringen Menge wässeriger Chromsäurelösung oder der durch etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Chromats, so nimmt das Chloroform eine blaue Färbung an.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chromsäureanhydrids ergiebt sich zunächst durch das Aeussere. Es bilde möglichst lockere, trockene Krystalle

Das käufliche Präparat enthält meist eine geringe Menge von schwefelsaurem und von chromsaurem Kalium. Man prüft auf Schwefelsäure, indem man die verdünnte wässerige Lösung (1 : 20) mit Salzsäure stark ansäuert und alsdann Chlorbaryumlösung zufügt. Es entstehe nur eine schwache weisse Trübung, nicht etwa sofort ein Niederschlag von Baryumsulfat.

Die Anwesenheit von chromsaurem Salz ergiebt sich nach dem Glühen des Chromsäureanhydrids in einem Porcellan- oder Platintiegel, und Ausziehen des aus Chromoxyd bestehenden Rückstandes mit heissem Wasser, durch die Gelbfärbung der filtrirten Flüssigkeit.

Anwendung. Das Chromsäureanhydrid findet in concentrirter wässeriger Lösung eine Anwendung als Aetzmittel, in verdünnter Lösung dient es (1 : 100) zur Härtung thierischer Gewebe, behufs Darstellung mikroskopischer Präparate. Auch als energisches Oxydationsmittel findet das Chromsäureanhydrid in den Laboratorien nicht selten Verwendung.

Chromoxychlorid, Chromylchlorid, Chromsäurechlorid: CrO^2Cl^2, bildet eine dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,92 bei 25°, welche bei 118° siedet. Auf die meisten Körper wirkt das Chromoxychlorid mit grosser Heftigkeit, bisweilen sogar unter Feuererscheinung, oxydirend ein. Durch Wasser wird es in Chromsäure und Salzsäure zerlegt.

Behufs Darstellung des Chromoxychlorids erhitzt man in einer Retorte ein geschmolzenes und nach dem Erkalten zerkleinertes Gemisch von 10 Thln. Kochsalz und 12 Thln. Kaliumdichromat mit 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure.

Chromsäure, Dichromsäure und deren Salze.

Wie bereits oben erwähnt, enthält die wässerige Lösung des Chromsäureanhydrids eine Säure, die Chromsäure, deren Zusammensetzung vermuthlich der Formel H^2CrO^4 entspricht. Dieselbe ist im isolirten Zustande kaum bekannt, da sie beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung oder bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Wasser und Chromsäureanhydrid zerfällt.

Nach H. Moissan soll die Chromsäure: H^2CrO^4, in kleinen rothen, leicht schmelzbaren, sehr hygroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn man zu 1 Mol. des Anhydrids weniger als 1 Mol. Wasser setzt, die Mischung alsdann einige Augenblicke auf 100° erwärmt, hierauf decantirt und die Lösung auf 0° abkühlt.

Die Salze der Chromsäure: Chromate — haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Schwefelsäure, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Krystallform. In denselben tritt die Chromsäure als eine zweibasische Säure auf. Sie unterscheidet sich jedoch von der

Schwefelsäure und von allen anderen zweibasischen Säuren dadurch, dass sie nur neutrale und keine sauren Salze liefert, dass also bei der Sättigung stets ihre beiden Wasserstoffatome durch das Metall der Base ersetzt werden. Bringt man die Lösung von Kaliumchromat mit einer wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid zusammen, oder versetzt man erstere mit einer Mineralsäure, so tritt eine Veränderung der Farbe der Lösung ein, indem sie aus Gelb in Roth übergeht. Verdunstet man die Lösung, so scheiden sich schön rothe Krystalle des neutralen Salzes einer neuen, im freien Zustande ebenfalls nicht bekannten Säure, der Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$, ab:

K^2CrO^4	+	CrO^3	=	$K^2Cr^2O^7$
Kalium-chromat		Chromsäure-anhydrid		Kalium-dichromat

$2K^2CrO^4$	+	H^2SO^4	=	$K^2Cr^2O^7$	+	K^2SO^4	+	H^2O
Kalium-chromat		Schwefelsäure		Kalium-dichromat		Kalium-sulfat		Wasser

Die Dichromsäure oder Pyrochromsäure: $H^2Cr^2O^7$, kann als eine anhydrische Säure der Chromsäure angesehen, und als aus 2 Mol. derselben durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden:

$$2H^2CrO^4 = H^2O + H^2Cr^2O^7.$$

Die Di- oder Pyrochromsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure: $H^2S^2O^7$ (s. S. 195); ihre Structur dürfte in folgender Weise auszudrücken sein:

$$\begin{matrix} & \diagup OH \\ CrO^2 & \\ & \diagdown \\ & \ \ O \\ & \diagup \\ CrO^2 & \\ & \diagdown OH \end{matrix}$$

Auch von der Dichromsäure sind nur neutrale Salze: Dichromate, bekannt.

Bringt man die löslichen dichromsauren Salze mit einer Basis in Berührung, so gehen sie wieder in chromsaure Verbindungen über:

$K^2Cr^2O^7$	+	$2KOH$	=	$2K^2CrO^4$	+	H^2O
Kalium-dichromat		Kalium-hydroxyd		Kalium-chromat		Wasser

Die Salze der Chromsäure und Dichromsäure sind alle gelb oder roth gefärbt. Von denselben sind die der Alkalimetalle, ferner die des Calciums, des Strontiums und des Magnesiums in Wasser löslich, während fast alle übrigen Salze darin schwer oder unlöslich sind. Von reducirenden Agentien werden die Lösungen der chromsauren und dichromsauren Salze, bei Gegenwart einer stärkeren Säure, leicht in Salze des Chromoxyds verwandelt, in Folge dessen färbt sich die ursprünglich gelbe oder rothgelbe Lösung allmälig grün.

Erkennung. Die chromsauren- und dichromsauren Salze kennzeichnen sich meist schon durch ihre intensive Gelb- oder Rothfärbung.

Sie werden weiter erkannt durch die unter Chromsäureanhydrid angegebenen Reactionen. Hierzu ist es jedoch erforderlich, die Lösung derselben zuvor mit Schwefelsäure sauer zu machen. Unlösliche chromsaure Salze lassen sich leicht durch Schmelzen mit einem Gemische aus kohlensaurem und salpetersaurem Alkali in lösliches, gelbes Alkalichromat überführen.

Setzt man zu der neutralen oder essigsauren Lösung eines chrom- oder dichromsauren Salzes die Lösung eines Bleisalzes, so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Bleichromat: $PbCrO^4$, welches unter dem Namen Chromgelb als Farbe Verwendung findet. Erwärmt man dasselbe mit Kalkwasser oder der verdünnten Lösung eines ätzenden Alkalis, so geht es in ein orange- bis zinnoberrothes Basisch-Bleichromat über (Chromroth). Chlorbaryum fällt aus den neutralen oder essigsauren Lösungen der chromsauren und dichromsauren Salze hellgelbes Baryumchromat: $BaCrO^4$; Silbernitrat scheidet dunkelrothes Silberchromat: Ag^2CrO^4, ab; Quecksilberoxydulnitrat liefert einen ziegelrothen Niederschlag von Basisch-Quecksilberoxydulchromat. Alle diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. Das Bleichromat löst sich auch in Kalilauge, das Silberchromat in Ammoniakflüssigkeit auf.

Kaliumchromat, K^2CrO^4.

Moleculargewicht: 194,5.

(In 100 Thln., K: 40,10, Cr: 26,99, O: 32,91 oder K^2O: 48,33, CrO^3: 51,67.)

Syn.: *Kalium chromicum flavum s. neutrale*, gelbes oder neutrales chromsaures Kali, chromsaures Kalium.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kaliumchromats dient das Kaliumdichromat (s. unten). 2 Thle. gepulverten Kaliumdichromats werden mit 4 Thln. kochenden Wassers übergossen und alsdann der Mischung unter Umrühren Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction (nahezu 1 Thl.) zugefügt:

$$\underset{(295)}{K^2Cr^2O^7} + \underset{(138)}{K^2CO^3} = \underset{(389)}{2\,K^2CrO^4} + CO^2.$$

Aus der filtrirten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumchromat in Krystallen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge können weitere Krystallisationen erzielt werden.

Eigenschaften. Das Kaliumchromat bildet luftbeständige, gelbe, rhombische Krystalle vom specifischen Gewichte 2,71, welche isomorph mit dem Kaliumsulfat sind. Es löst sich in 2 Thln. kalten Wassers zu einer intensiv gelb gefärbten, gegen Lackmus und Curcuma, nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. In Alkohol ist dasselbe unlöslich. Das Färbungsvermögen des Kaliumchromats ist so gross, dass eine im Verhältniss von 1 : 40000 bereitete wässerige Lösung noch deutlich gelb gefärbt erscheint. Auf Zusatz von Säuren färbt sich die Lösung des Kaliumchromats, in Folge

der Bildung von Kaliumdichromat, roth. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

Das Kaliumchromat findet nur beschränkte Anwendung, z. B. als Indicator zur Titration mit Silbernitrat.

Ueber die Prüfung des Kaliumchromats s. unter Kaliumdichromat.

Specifisches Gewicht der Kaliumchromatlösung bei 19,5° C. nach Schiff:

Proc. K^2CrO^4:	2	4	6	8	10	12
Spec. Gew.:	1,0161	1,0325	1,0492	1,0663	1,0837	1,1014

Kaliumdichromat: $K^2Cr^2O^7$.

Moleculargewicht: 295.

(In 100 Thln., K: 26,44, Cr: 35,59, O: 37,97 oder K^2O: 31,87, CrO^3: 68,13.)

Syn.: *Kalium bichromicum, Kalium chromicum rubrum s. acidulum*, rothes oder saures chromsaures Kali, dichromsaures Kalium.

Darstellung. Die Gewinnung des Kaliumdichromats geschieht fabrikmässig aus dem Chromeisenstein: $FeOCr^2O^3$. Behufs Darstellung dieses Salzes glühte man früher ein inniges Gemisch aus fein gepulvertem Chromeisenstein, Kaliumcarbonat und Salpeter, laugte die im Wesentlichen aus Eisenoxyd und Kaliumchromat bestehende Schmelze mit heissem Wasser aus, führte das in der Lösung enthaltene Kaliumchromat: K^2CrO^4, durch Zusatz von Salpetersäure in Kaliumdichromat: $K^2Cr^2O^7$, über und reinigte die nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisation.

Jetzt verfährt man bei der Darstellung des Kaliumdichromats gewöhnlich auf folgende Weise: der Chromeisenstein wird, nachdem er geglüht, gepocht und fein gemahlen ist (2 Thle.) mit Aetzkalk (3 Thln.) und Kaliumcarbonat (1 Thl.) gemischt und alsdann unter fortwährendem Umrühren in Flammenöfen zur Rothgluth erhitzt. Nach Beendigung der hierbei sich vollziehenden Oxydation bildet die Masse ein grünlichgelb gefärbtes Gemenge von Eisenoxyd, Aetzkalk, Calciumchromat: $CaCrO^4$, und Kaliumchromat: K^2CrO^4, aus dem durch Ausziehen mit kochendem Wasser die letzteren beiden Verbindungen in Lösung übergeführt werden. Die Ueberführung des in der geklärten Flüssigkeit, neben Kaliumchromat, vorhandenen Calciumchromats in Kaliumchromat geschieht entweder durch Zusatz von Kaliumcarbonat oder von Kaliumsulfat, wodurch das Calcium als Carbonat oder Sulfat abgeschieden wird, während Kaliumchromat in Lösung geht:

$$\underset{\text{Calcium-chromat}}{CaCrO^4} + \underset{\text{Kalium-carbonat}}{K^2CO^3} = \underset{\text{Kalium-chromat}}{K^2CrO^4} + \underset{\text{Calcium-carbonat}}{CaCO^3}$$

$$\underset{\text{Calcium-chromat}}{CaCrO^4} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K^2SO^4} = \underset{\text{Kalium-chromat}}{K^2CrO^4} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO^4}$$

Die so gewonnene Lösung von Kaliumchromat versetzt man alsdann mit einer zur Umwandlung desselben in Kaliumdichromat genügenden Menge von Salpetersäure oder Schwefelsäure und reinigt schliesslich die nach dem Eindampfen und Erkalten sich abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisation. Das durch Zusatz der Salpetersäure gebildete Kaliumnitrat bleibt ebenso wie das bei Anwendung von Schwefelsäure entstandene Kaliumsulfat in den Mutterlaugen:

$2K^2CrO^4$	+	$2HNO^3$	=	$K^2Cr^2O^7$	+	$2KNO^3$	+	H^2O
Kalium-chromat		Salpetersäure		Kalium-dichromat		Kalium-nitrat		Wasser

$2K^2CrO^4$	+	H^2SO^4	=	$K^2Cr^2O^7$	+	K^2SO^4	+	H^2O
Kaliumchromat		Schwefelsäure		Kalium-dichromat		Kaliumsulfat		Wasser

Eigenschaften. Das Kaliumdichromat wird nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche häufig als saures chromsaures Kalium bezeichnet, obschon einem solchen Salze die Formel $KHCrO^4$ zukommen würde. Wie bereits oben erörtert, sind derartige saure Salze der Chromsäure bis jetzt nicht bekannt, vielmehr ist das fälschlicher Weise als saures chromsaures Kalium bezeichnete Salz die neutrale Kaliumverbindung der Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$.

Das Kaliumdichromat krystallisirt in schön rothen, wasserfreien, triklinen Säulen oder Tafeln vom specifischen Gewichte 2,69. Dieselben lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Thln., bei 100° in $1^1/_4$ Thln. Wasser. In Alkohol sind sie unlöslich. Die rothgelbe wässerige Lösung des Kaliumdichromats röthet Lackmus und besitzt einen bitterlichherben Geschmack. Beim Kochen nimmt die Lösung eine intensivere Färbung an.

Erhitzt, schmilzt das Kaliumdichromat ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Erst bei Weissgluthtemperatur wird es in Sauerstoff, Chromoxyd und Kaliumchromat zerlegt:

$2K^2Cr^2O^7$	=	$3O$	+	Cr^2O^3	+	$2K^2CrO^4$
Kalium-dichromat		Sauerstoff		Chromoxyd		Kalium-chromat

Mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thln.) erhitzt, verwandelt sich das Kaliumdichromat (3 Thle.) unter Abgabe von Sauerstoff in schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Chromalaun):

$K^2Cr^2O^7$	+	$4H^2SO^4$	=	$[Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4]$	+	$3O$	+	$4H^2O$
Kalium-dichromat		Schwefel-säure		Chromalaun		Sauer-stoff		Wasser

Aus der gesättigten, wässerigen Lösung des Kaliumdichromats scheidet concentrirte Schwefelsäure Chromsäureanhydrid ab (s. S. 794).

Salzsäure wirkt in der Kälte und in verdünnter Lösung nur sehr langsam auf das Kaliumdichromat ein; erwärmt man das Salz gelinde mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich chlorchromsaures Kalium: $K^2Cr^2O^6Cl^2$, welches beim Erkalten in flachen, durch Wasser zersetzbaren (in KCl und CrO^3), rothen Prismen auskrystallisirt:

$K^2Cr^2O^7$	+	$2HCl$	=	H^2O	+	$K^2Cr^2O^6Cl^2$
Dichromsaures Kalium		Chlor-wasserstoff		Wasser		Chlorchromsaures Kalium

Bei stärkerer Erwärmung obiger Mischung findet eine weitere Zersetzung, unter Entwickelung von Chlor statt (s. S. 203):

$K^2Cr^2O^7$	+	$14\,HCl$	=	Cr^2Cl^6	+	$2\,KCl$	+	$7\,H^2O$	+	$6\,Cl$
Kalium-dichromat		Chlor-wasserstoff		Chrom-chlorid		Chlor-kalium		Wasser		Chlor

Die vollständige Zerlegung des Kaliumdichromats im Sinne der vorstehenden Gleichung findet jedoch nur sehr langsam statt.

Schwefelwasserstoff reducirt das Kaliumdichromat in wässeriger Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Wendet man nur wenig Schwefelwasserstoff an, so entsteht zunächst Kaliumchromat, welches bei weiterer Einwirkung schliesslich vollständig in Chromhydroxyd, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumsulfhydrat, übergeführt wird:

$2\,K^2Cr^2O^7$	+	$3\,H^2S$	=	$2\,K^2CrO^4$	+	$Cr^2(OH)^6$	+	$3\,S$
Kalium-dichromat		Schwefel-wasserstoff		Kalium-chromat		Chrom-hydroxyd		Schwefel

$2\,K^2CrO^4$	+	$7\,H^2S$	=	$Cr^2(OH)^6$	+	$4\,KSH$	+	$3\,S$	+	$2\,H^2O$
Kalium-chromat		Schwefel-wasserstoff		Chrom-hydroxyd		Kalium-sulfhydrat		Schwefel		Wasser

Bei Gegenwart einer freien Mineralsäure findet durch Schwefelwasserstoff ebenfalls eine Reduction des Kaliumdichromats statt, indessen tritt dabei nur eine Abscheidung von Schwefel ein, während das gebildete Chromhydroxyd als Chromoxydsalz in Lösung bleibt:

	$K^2Cr^2O^7$	+	$4\,H^2SO^4$	+	$3\,H^2S$		
	Kalium-dichromat		Schwefel-säure		Schwefel-wasserstoff		
= $Cr^2(SO^4)^3$	+	K^2SO^4	+	$3\,S$	+	$7\,H^2O$	
Chromoxyd-sulfat		Kalium-sulfat		Schwefel		Wasser	

Dampft man eine derartig reducirte Lösung ein, so scheiden sich nach dem Erkalten allmälig violette Krystalle von schwefelsaurem Chromoxyd-Kalium (Chromalaun) ab. Dasselbe Salz wird auch gebildet durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Kaliumdichromats, ebenso auch beim Kochen der letzteren mit Alkohol.

Durch Lösen des Kaliumdichromats in heisser concentrirter Salpetersäure (1,33 specifisches Gewicht) erhält man die Kaliumsalze einer **Trichromsäure**: $K^2Cr^3O^{10}$, und einer **Tetrachromsäure**: $K^2Cr^4O^{13}$. Die Tri- und Tetrachromsäuren sind im freien Zustande ebensowenig bekannt wie die Dichromsäure. Sie leiten sich ebenso wie letztere als anhydrische Säuren von der Chromsäure: H^2CrO^4, ab:

$H^2Cr^2O^7$	=	$2\,H^2CrO^4$	−	H^2O
Dichromsäure		Chromsäure		Wasser
$H^2Cr^3O^{10}$	=	$3\,H^2CrO^4$	−	$2\,H^2O$
Trichromsäure		Chromsäure		Wasser
$H^2Cr^4O^{13}$	=	$4\,H^2CrO^4$	−	$3\,H^2O$
Tetrachromsäure		Chromsäure		Wasser

Die Kaliumsalze der Tri- und Tetrachromsäure bilden tiefrothe Krystalle, die durch Wasser in Kaliumdichromat und Chromsäureanhydrid zerlegt werden.

Specifisches Gewicht der Kaliumdichromatlösung bei 19,5° C. nach Schiff:

Proc. $K^2Cr^2O^7$:	2	4	6	8	10
Specifisches Gewicht:	1,015	1,029	1,043	1,056	1,073

Prüfung. Das Kaliumdichromat findet sich im krystallisirten Zustande meist in genügender Reinheit im Handel vor. Seine Prüfung beschränkt sich auf den Nachweis der Abwesenheit von Kaliumsulfat, von Chlorkalium und von Calciumverbindungen, welcher in folgender Weise auszuführen ist:

Die im Verhältnisse von 1 : 20 bereitete wässerige Lösung werde mit Salzsäure stark sauer gemacht und alsdann mit Chlorbaryumlösung versetzt: es trete keine, oder doch nur eine sehr geringe Trübung ein — Kaliumsulfat. Silbernitratlösung bewirke in der mit Salpetersäure stark angesäuerten, erwärmten wässerigen Lösung (1 : 20) keine Trübung — Chlorkalium.

Auf Zusatz von Ammoniak und oxalsaurem Ammonium werde die wässerige Lösung des Kaliumdichromats nicht getrübt — Calciumverbindungen.

Anwendung. Das Kaliumdichromat findet als Arzneimittel nur selten eine Anwendung, dagegen dient dasselbe in der Technik als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chromverbindungen, von denen besonders die Chromfarben eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben. Grosse Mengen von Kaliumdichromat finden auch eine Anwendung in der Zeugdruckerei und in der Theerfarbenindustrie, wo es besonders bei der Darstellung von Anilinviolett und von Alizarin aus Anthracen als Oxydationsmittel benutzt wird.

Das Natriumchromat, welches technisch ähnlich dem Kaliumchromat, im Kleinen durch Neutralisation von Chromsäure mit Natriumcarbonat erhalten wird, scheidet sich über 30° in wasserfreien Krystallen: Na^2CrO^4, ab. Bei niederer Temperatur bilden sich wasserhaltige, gelbe, zerfliessliche, monokline Krystalle: $Na^2CrO^4 + 10H^2O$, welche isomorph mit dem Natriumsulfat sind.

Das Natriumdichromat: $Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O$, bildet zerfliessliche, rothe Säulen. Dasselbe entsteht bei der Verdunstung einer Lösung von Natriumchromat in Chromsäurelösung.

Ammoniumchromat: $(NH^4)^2CrO^4$, und Ammoniumdichromat: $(NH^4)^2Cr^2O^7$, gleichen vollständig den entsprechenden Kaliumsalzen. Die Salze werden erhalten durch Zusammenbringen von Ammoniakflüssigkeit mit der erforderlichen Menge Chromsäureanhydrid. Beim Erhitzen zersetzen sich die Ammoniumchromate unter Erglühen in Stickstoff, Wasser und Chromoxyd. Letzteres verbleibt hierbei als eine lockere, grüne, dem grünen Thee ähnliche Masse.

Calciumchromat: $CaCrO^4 + 2H^2O$, resultirt in gelben Prismen beim Eindampfen einer Lösung von Calciumcarbonat in wässeriger Chromsäure. Durch Lösen des Calciumchromats in wässeriger Chromsäure und Verdunsten entstehen rothe, zerfliessliche Krystalle von Calciumdichromat: $CaCr^2O^7 + 3H^2O$.

Strontiumchromat: $SrCrO^4$, ist ein hellgelber, wenig in Wasser, leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure löslicher Niederschlag. Derselbe entsteht beim Vermischen von Strontiumnitrat- und Kaliumchromatlösung.

Baryumchromat: $BaCrO^4$, wird als ein gelber, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Salzsäure, Salpetersäure und wässeriger Chromsäure löslicher Niederschlag erhalten durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit Kaliumchromat oder -dichromat. Das Baryumchromat findet als Farbe unter dem Namen gelbes Ultramarin Verwendung.

Aus der Lösung des Baryumchromats in wässeriger Chromsäure krystallisirt Baryumdichromat: $BaCr^2O^7 + 2H^2O$, in nadelförmigen Krystallen aus, welche durch Wasser unter Ausscheidung von Baryumchromat zersetzt werden.

Bleichromat: $PbCrO^4$, findet sich als Rothbleierz in schön rothen, monoklinen Krystallen vom specifischen Gewichte 5,9 bis 6,1 (Sibirien, Ural, Brasilien). Künstlich wird dasselbe durch Fällung einer neutralen oder essigsauren Bleisalzlösung mit Kaliumchromat oder -dichromat als ein gelber, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und in Kalilauge löslicher Niederschlag erhalten. Letzterer findet als Farbe unter dem Namen Chromgelb Verwendung.

Beim Erhitzen schmilzt das Bleichromat ohne Zersetzung zu einer braunen Masse, welche beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Da das Bleichromat bei Rothgluth alle organischen Körper vollständig oxydirt, so findet dasselbe Verwendung bei der Elementaranalyse organischer Stoffe, namentlich wenn dieselben Haloide, Schwefel oder Phosphor enthalten.

Ein Basisch-Bleichromat: $PbCrO^4 + PbO$, findet als Farbe unter dem Namen Chromroth oder Chromzinnober (imitirter Zinnober) Verwendung. Letztere Verbindung wird als ein schön rothes Pulver erhalten beim Kochen von neutralem Bleichromat (Chromgelb) mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchromat oder beim Behandeln des neutralen Bleichromats mit kalter Kali- oder Natronlauge. Als ein krystallinisches, feurig-rothes Pulver wird das Basisch-Bleichromat gewonnen durch Eintragen von Chromgelb in geschmolzenen Salpeter und rasches Auswaschen der erkalteten Masse mit Wasser.

Als Chromorange findet sich ein Gemisch aus Chromroth und Chromgelb im Handel.

Magnesiumchromat: $MgCrO^4 + 7H^2O$, bereitet durch Lösen von Magnesiumoxyd in wässeriger Chromsäure, bildet gelbe, leicht lösliche, mit Magnesiumsulfat isomorphe Krystalle.

Das Zinkchromat ist als neutrales Salz nicht bekannt. Als basisches Salz kommt dasselbe unter dem Namen Zinkgelb im Handel vor. Letztere Verbindung: $ZnCrO^4 + Zn(OH)^2$, entsteht als ein schön gelbes Pulver durch Zusatz einer Lösung von Kaliumchromat zu einer Lösung von überschüssigem Zinksulfat oder durch Digestion von Zinkcarbonat mit Chromsäurelösung.

Cadmiumchromat entspricht in der Zusammensetzung dem Zinkchromat. Es wird als gelber Niederschlag gebildet beim Vermischen heisser Cadmiumsulfat- und Kaliumchromatlösung.

Ferrichromat: $Fe^2(CrO^4)^3$, wird durch Fällen einer neutralen Eisenchloridlösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumdichromat als ein feurig-gelber Niederschlag: Sideringelb, erhalten.

Manganchromat: $MnCrO^4 + Mn(OH)^2 + H^2O$, scheidet sich als brauner Niederschlag aus beim Vermischen kochender Lösungen von Manganoxydulsulfat und Kaliumchromat. Ein ähnlicher Niederschlag resultirt auch, wenn man das kalte Gemisch obiger Salzlösungen mit Ammoniak alkalisch macht.

Chromichromat: $Cr^2O^3 . CrO^3$ oder CrO^2 (Chromdioxyd, Chromsuperoxyd), entsteht durch gelindes Erhitzen von Chrominitrat: $Cr^2(NO^3)^6$, durch theilweise Reduction des Chromsäureanhydrids, sowie durch Fällen von Chromalaunlösung mit Kaliumchromat. Braunes, in Säuren lösliches Pulver.

Salze des Chroms.

Das Chrom liefert nur eine Reihe gut charakterisirter Salze, welche den Eisenoxydsalzen entsprechen: Chromisalze, in denen das Chrom ebenso wie das Eisen scheinbar als ein dreiwerthiges Element figurirt (s. S. 701 und 759); Verbindungen, welche den Eisenoxydulsalzen entsprechen: Chromosalze, sind ihrer geringen Beständigkeit wegen nur wenig bekannt.

Die Chromi- oder Chromoxydsalze zeichnen sich alle durch eine schön grüne oder violette Färbung aus; die Lösung derselben lässt das Licht mit rother Farbe durch. Die in Wasser löslichen röthen Lackmuspapier, die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Einige dieser Salze sind in zwei verschieden gefärbten Modificationen, einer grünen und einer violetten bekannt, von denen nur die letztere Krystalle liefert (s. unten).

Erkennung. Die Chromoxydsalze kennzeichnen sich zunächst durch die grüne oder violette Farbe. Sie werden weiter erkannt durch folgendes Verhalten:

Ammoniak fällt aus den grün gefärbten Lösungen graugrünes, aus den violett gefärbten graublaues Chromhydroxyd, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen, sich zum Theil mit roth-violetter Farbe auflöst. Verjagt man durch Erwärmen das überschüssige Ammoniak oder vermeidet man bei der Fällung einen Ueberschuss davon, so wird alles Chrom als Chromhydroxyd abgeschieden.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen alkalihaltiges Chromhydroxyd, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich leicht wieder löst, durch Kochen der Lösung aber vollständig wieder abgeschieden wird. Kocht man die grüne Lösung des Chromhydroxydes in Kalium- oder Natriumhydroxyd mit etwas Bleisuperoxyd, so färbt sie sich durch gebildetes Alkalichromat gelb; das Filtrat scheidet alsdann auf Zusatz von Essigsäure gelbes Bleichromat ab.

Schwefelammonium scheidet aus den Lösungen der Chromoxydsalze Chromhydroxyd ab.

Kalium- und Natriumcarbonat erzeugen einen hellgrünen, bald bläulich werdenden, etwas Kohlensäure enthaltenden Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels nur schwierig mit grünlicher, bald bläulich werdender Farbe löslich ist, sich aus der Lösung durch Kochen aber wieder abscheidet.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali werden die Chromoxydsalze leicht in gelbes chromsaures Alkali verwandelt.

Ueber das Verhalten der Chromverbindungen in der Phosphorsalz- und Boraxperle s. S. 791.

Chromoxydulsulfat: $CrSO^4 + 7H^2O$ (Chromosulfat), bildet blaue, mit dem Magnesiumsulfat isomorphe Krystalle. Dieselben entstehen beim Abkühlen der Lösung von Chromoxydulacetat (s. S. 792) in verdünnter Schwefelsäure. Durch überschüssige concentrirte Schwefelsäure wird aus dieser Lösung ein weisses Salz, $CrSO^4 + H^2O$, krystallinisch abgeschieden. Durch Kaliumcarbonat wird aus der Lösung des Chromoxydulsulfates oder des Chromchlorürs röthliches Chromoxydulcarbonat: $CrCO^3$, durch Natriumphosphat blaues Chromoxydulphosphat: $Cr^3(PO^4)^2$, gefällt. Alle diese Chromoxydulsalze absorbiren begierig Sauerstoff.

Chromoxydsulfat: $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$ (Chromisulfat). Löst man Chromhydroxyd in der berechneten Menge oder in ein wenig mehr Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung, welche weder beim Eindampfen, noch beim Vermischen mit Alkohol Krystalle liefert. Lässt man diese grüne Lösung jedoch längere Zeit stehen, so färbt sie sich allmälig violett und erstarrt dann zu einer violetten Krystallmasse obiger Zusammensetzung. Das Salz bildet blau-violette, octaëdrische Krystalle, welche in Wasser mit violetter Farbe löslich sind, und aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt werden.

Kocht man jedoch eine solche violette Lösung, so nimmt sie eine grüne Farbe an und wird alsdann durch Alkohol nicht gefällt, ebensowenig resultiren beim Abdampfen derselben Krystalle, sondern nur eine amorphe grüne Masse. Bei längerem Stehen geht allmälig diese durch Kochen grün gefärbte Lösung des Chromoxydsulfats wieder in eine violette über, welche auf Zusatz von Alkohol dann von Neuem Krystalle liefert. Diese eigenthümliche Erscheinung findet darin eine Erklärung, dass in der violetten Lösung das normale Salz $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, in der grünen ein basisches, vielleicht auch nur ein Krystallwasser ärmeres, nicht krystallisirbares enthalten ist.

Chromoxyd-Kaliumsulfat: $K^2Cr^2(SO^4)^4 + 24H^2O$. (Kalium-Chromisulfat, Chromalaun.) Vermischt man eine wässerige, violette Lösung von Chromoxydsulfat mit einer solchen von Kaliumsulfat, so scheiden sich nach dem Erkalten der genügend concentrirten Lösung tief violettrothe, fast schwarze Octaëder von Chromoxyd-Kaliumsulfat (Chromalaun) ab. Dieselben werden auch aus einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Kaliumdichromat durch Sättigen mit Schwefligsäureanhydrid oder durch Zusatz von Alkohol, Oxalsäure oder anderen leicht oxydirbaren Substanzen erhalten.

Die Krystalle des Chromoxyd-Kaliumsulfats lösen sich in Wasser zu einer violett gefärbten Flüssigkeit auf, welche beim Erhitzen die gleichen Veränderungen erleidet wie die wässerige Lösung des Chromoxydsulfats (s. oben).

Das Kalium kann in dem Chromoxyd-Kaliumsulfat auch durch andere einwerthige Metalle, wie Natrium, Ammonium, Rubidium ersetzt werden, ohne dass die Krystallform desselben dadurch eine Veränderung erleidet (siehe unter gewöhnlichem Alaun).

Das Chromoxydnitrat: $Cr^2(NO^3)^6 + 18H^2O$, ist nur schwierig aus der durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salpetersäure bereiteten Lösung in Krystallen zu erhalten.

Chromoxydphosphat: $Cr^2(PO^4)^2 + 12 H^2O$, entsteht als ein bläulichgrüner Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Chromoxyd-Kaliumsulfat mit Natriumphosphat.

Schwefelverbindungen des Chroms.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chrom in zwei Verhältnissen:

CrS: Einfach-Schwefelchrom oder Chromsulfür,
Cr^2S^3: Anderthalb-Schwefelchrom oder Chromsulfid.

Das Einfach-Schwefelchrom: CrS, ist als schwarzer Daubrelit in einem mexicanischen Meteoreisen gefunden worden.

Das Anderthalb-Schwefelchrom: Cr^2S^3, entsteht als eine grauschwarze, metallglänzende Masse durch directe Vereinigung von Chrom und Schwefel in der Wärme, oder beim Leiten von Schwefelwasserstoff über stark glühendes Chromchlorid oder über weiss glühendes Chromoxyd.

Chromstickstoff: Cr^2N^2, entsteht als schwarzes Pulver durch directe Vereinigung der beiden Elemente bei Rothgluth, sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf erhitztes Chromchlorid.

Aluminium, Al.

Atomgewicht 27,0, vierwerthig.

Geschichtliches. Das Aluminium ist zuerst von Wöhler im Jahre 1827 in Gestalt eines grauen Metallpulvers aus dem Chloraluminium isolirt worden. Als zusammengeschmolzene, stark nadelkopfgrosse Kugeln wurde das Aluminium von Wöhler erst im Jahre 1845 gewonnen. Die technische Bereitungsweise des Aluminiums lehrte 1854 St. Claire-Deville.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, dagegen kommen seine Verbindnngen in so grosser Verbreitung und in so grosser Menge im Mineralreiche vor, dass dieses Element nach dem Sauerstoff und dem Silicium als das auf der Erde am meisten verbreitete zu bezeichnen ist. Als Oxyd: Al^2O^3, findet sich das Aluminium in dem Korund, dem Smirgel, dem Rubin, dem Sapphir; als Hydroxyd in dem Hydrargillit: $Al^2(OH)^6$, dem Diaspor: $Al^2O^2(OH)^2$, dem Bauxit: $Al^2O(OH)^4$. In Verbindung mit Schwefelsäure bildet das Aluminium den Keramohalit oder das Haarsalz: $Al^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$, den Aluminit: $(AlO)^2SO^4 + 9 H^2O$, und den Alaunstein: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 2 Al^2(OH)^6$; in Verbindung mit Phosphorsäure den Gibbsit: $Al^2(PO^4)^2 + 8 H^2O$, den Wavellit: $2 Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH)^6 + 9 H^2O$, etc.; in Verbindung mit Fluor den Kryolith: $Al^2F^6 + 6 NaF$.

Am bei Weitem häufigsten kommt das Aluminium in Verbindung mit Kieselsäure in der Natur vor: Aluminiumsilicate. So ent-

halten z. B. der Glimmer und der Feldspath, zwei der verbreitetsten Mineralien, als wesentlichsten Bestandtheil Aluminiumsilicat, ebenso besteht das erdige Zersetzungsproduct der Feldspathgesteine, der Thon, der Hauptmasse nach nur aus wasserhaltigem Aluminiumsilicate.

Im Pflanzenreiche finden sich die Verbindungen des Aluminiums nur sehr vereinzelt (in einigen Lycopodiumarten, einigen Cryptogamen), im thierischen Organismus dagegen als normaler Bestandtheil gar nicht vor. Auch Quell- und Flusswasser enthalten nur selten Aluminium.

Darstellung. In Folge der grossen Affinität, welche das Aluminium zum Sauerstoff besitzt, lässt sich dasselbe aus dem Aluminiumoxyde weder durch Reduction mit Wasserstoff, noch durch Reduction mit Kohle bereiten. Man benutzt daher zur Darstellung des Aluminiums das Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6, welches sowohl beim Ueberleiten über schmelzendes Natrium, als auch bei der Elektrolyse seiner schmelzbaren Doppelverbindung mit Chlornatrium: $Al^2Cl^6 + 2 NaCl$, metallisches Aluminium liefert.

Einfacher und ergiebiger gestaltet sich technisch die Bereitungsweise des Aluminiums bei der directen Einwirkung von Natrium auf Aluminiumchlorid-Chlornatrium: $Al^2Cl^6 + 2 NaCl$. Zu diesem Zwecke erhitzt man ein Gemisch aus 100 Thln. Aluminiumchlorid-Chlornatrium, 40 Thln. Kryolith und 35 Thln. metallischen Natriums bei allmälig steigender Temperatur auf der Sohle eines Flammenofens, auf dessen Boden sich dann allmälig das gebildete Aluminiummetall ansammelt.

Auch durch Einwirkung von Zink auf Chloraluminium-Chlornatrium, ebenso durch Zusammenschmelzen eines Gemisches gleicher Theile Kryolith und Chlorkalium mit metallischem Natrium lässt sich Aluminiummetall bereiten.

In der Neuzeit wird das Aluminium besonders durch Zusammenschmelzen von Kryolith und Magnesium, sowie auf elektrolytischem Wege, durch Einwirkung starker galvanischer, durch dynamo-elektrische Maschinen erzeugter Ströme auf geschmolzenes Chloraluminium-Chlornatrium, technisch dargestellt.

Eigenschaften. Das Aluminium ist ein zinnweisses, stark glänzendes, dehnbares und dabei doch festes Metall vom specifischen Gewichte 2,67 (gehämmert). Im gegossenen Zustande hat das Aluminium nur ein specifisches Gewicht von 2,56. Vermöge seiner Dehnbarkeit lässt sich das Aluminiummetall zu dünnem Bleche auswalzen und zu feinem Drahte ausziehen. Bei etwa 700° schmilzt das Metall, ohne sich jedoch bei höherer Temperatur zu verflüchtigen. Das Aluminium ist nur sehr schwach magnetisch, dagegen ist es ein ziemlich guter Leiter der Elektricität.

An trockener und an feuchter Luft erleidet das reine Aluminium keine Veränderung. Sogar beim Schmelzen an der Luft oxydirt sich das compacte Aluminium nicht; beim Erhitzen im Sauerstoff findet oberflächliche Oxydation statt.

In feiner Vertheilung oder in Form von dünnen Blättchen verbrennt dagegen das Aluminium mit intensivem Lichte zu Aluminiumoxyd, wenn es im Sauerstoff erhitzt wird.

Pulverförmiges Aluminium, ebenso auch Blattaluminium zersetzen bei 100° das Wasser nur langsam unter Entwickelung von Wasserstoff.

Compacteres Aluminium wird vom Wasser bei 100° durchaus nicht verändert.

Salzsäure löst das Aluminium leicht unter Entwickelung von Wasserstoff in Gestalt von Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6, auf. Salpetersäure greift selbst im concentrirten Zustande das Aluminium nicht an. Kalte concentrirte Schwefelsäure, ebenso kalte verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall nicht an; in der Wärme wird dasselbe als Aluminiumsulfat: $Al^2(SO^4)^3$, gelöst. Essigsäure löst das Aluminium schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Aluminiumacetat: $Al^2(C^2H^3O^2)^6$, auf. Auch Kali- und Natronlauge wirken unter Entwickelung von Wasserstoff lösend auf das Metall ein.

Aus Kupfersulfatlösung schlägt das Aluminium metallisches Kupfer nieder. Auf neutrale oder saure Lösungen des Silbers, Bleis und Zinns ist es ohne Einwirkung, aus alkalischer Lösung scheidet es die Metalle aus.

Anwendung. Die schön weisse Farbe, welche das reine Aluminium besitzt, die Beständigkeit an der Luft, das geringe specifische Gewicht, die Politurfähigkeit, die Festigkeit, der helle Klang, sowie die Unschädlichkeit desselben für die Gesundheit, machen das Aluminiummetall zu einer Reihe von technischen Verwendungen geeignet. Trotzdem ist die Anwendung des Aluminiums nicht die ausgedehnte geworden, welche man nach der Entdeckung der technischen Darstellungsweise desselben erwartete. Die Ursache hiervon liegt einestheils in dem Umstande, dass das Metall vorläufig noch zu theuer ist, anderentheils aber auch darin, dass das Metall durch kleine Verunreinigungen (Eisen, Silicium), die bei der Fabrikation nur schwierig zu entfernen sind, manche seiner vorzüglichen Eigenschaften theilweise einbüsst. Die aus unreinem Aluminiummetall gefertigten Gegenstände erleiden z. B. an der Luft eine oberflächliche Oxydation. Gegen alkalisch reagirende Flüssigkeiten besitzt es nur eine geringe Widerstandsfähigkeit.

Gegenwärtig benutzt man das Aluminium besonders zur Herstellung von Schmuckgegenständen, von physikalischen und chirurgischen Instrumenten, kleinen Gewichtsstücken etc.

Da das Aluminium sich mit einigen Metallen leicht legiren lässt, so findet dasselbe auch in dieser Gestalt technische Verwendung. Besonders ist es eine Legirung, welche aus 90 Thln. Kupfer und 5 bis 10 Thln. Aluminium besteht, die wegen ihrer goldähnlichen Farbe als Aluminiumbronze zur Herstellung von Schmuckgegenständen etc. zur Anwendung gelangt. Die Aluminiumbronze wird gegenwärtig auch direct durch Glühen von Kupfergranalien mit Thonerde (Korundstücken) und Kohle in elektrischen Schmelzöfen gewonnen. Zur Herstellung von Wagebalken für chemische Wagen dient eine Aluminium-Silberlegirung, welche 4 Proc. von letzterem Metalle enthält.

Im Handel findet sich das Aluminium in Form von Barren, Blech, Folie, Draht und Pulver.

Erkennung. Die Salze des Aluminiums sind ungefärbt, wenn deren Säure eine farblose ist. Bei Glühhitze erleiden dieselben eine Zersetzung, wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist. Glüht man ein Aluminiumsalz vor dem Löthrohre, befeuchtet die dabei schliesslich entstandene weisse, unschmelzbare Masse mit Kobaltnitratlösung und glüht dieselbe abermals, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Farbe an (Thénard's Blau). Diese Erkennungsweise der Aluminiumverbindungen ist jedoch nur mit Sicherheit bei nicht leicht schmelzbaren, aluminiumhaltigen Substanzen anzuwenden, da leicht schmelzbare Verbindungen unter diesen Umständen, auch bei Abwesenheit von Aluminiumverbindungen, blau gefärbte Schmelzen liefern.

Die Salze des Aluminiums lösen sich theilweise in Wasser, theilweise erst auf Zusatz von Säuren, theils aber sind sie auch in Säuren unlöslich. Die in Wasser löslichen Aluminiumsalze zeigen saure Reaction.

Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen in den Lösungen der Aluminiumsalze einen weissen gallertartigen Niederschlag von basischem Thonerdesalz, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Aus letzterer Lösung wird das Aluminium durch Zusatz von Chlorammonium oder durch Neutralisation mit Salzsäure und Uebersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonatlösung als Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$, abgeschieden. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid erleidet die alkalische Aluminiumsalzlösung eine Trübung, nicht dagegen durch Kochen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium scheiden aus den Aluminiumsalzlösungen gallertartiges Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$, ab, welches in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, zum Unterschiede von den darin löslichen Zinkverbindungen, nur sehr wenig, in den beiden letzteren Fällungsmitteln gar nicht löslich ist. Auch in Chlorammoniumlösung ist das Aluminiumhydroxyd unlöslich (Unterschied von den Magnesiumsalzen). Die Gegenwart von Weinsäure, ebenso wie die vieler anderer nicht flüchtiger organischer Säuren, verhindert die Fällung der Aluminiumsalze durch ätzende Alkalien.

Kalium- und Natriumcarbonat fällen aus den Lösungen der Aluminiumsalze Aluminiumhydroxyd oder basisches Aluminiumsalz, welches nur in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Natriumphosphat scheidet weisses, voluminöses Aluminiumphosphat ab, welches nur unvollständig in Essigsäure löslich ist.

Das in der Natur als Korund, Sapphir, Rubin und Smirgel vorkommende krystallisirte Aluminiumoxyd ist, ebenso wie das stark geglühte amorphe Aluminiumoxyd in Säuren und in wässerigen ätzenden Alkalien fast ganz unlöslich.

Ein gleiches Verhalten zeigen die im Mineralreiche vorkommenden Aluminiumsilicate. Diese unlöslichen Aluminiumverbindungen werden durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (Aluminiumsilicate), oder durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (Korund etc.), in lösliche Gestalt übergeführt. Bei der Untersuchung der Aluminiumsilicate ist nach dem Schmelzen, behufs weiterer Prüfung, zuvor die Kieselsäure, wie S. 441 erörtert, abzuscheiden.

Quantitative Bestimmung. Das Aluminium wird gewöhnlich als Aluminiumoxyd: Al^2O^3, zur Wägung gebracht. Zu diesem Behufe versetze man die verdünnte Auflösung des zu bestimmenden Aluminiumsalzes mit Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonatlösung im sehr geringen Ueberschusse, lasse das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd absetzen, filtrire die über demselben befindliche klare Flüssigkeit ab, und übergiesse den Niederschlag in dem zur Fällung benutzten Becherglase nochmals mit heissem Wasser. Da das gefällte Aluminiumhydroxyd die Poren des Filters leicht verstopft, und in Folge dessen das Filtriren und Auswaschen nur sehr langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, den Niederschlag nicht gleich auf einem Filter zu sammeln, sondern ihn wiederholt mit heissem Wasser zu übergiessen, und nur zunächst die klare Flüssigkeit nach dem vollständigen Absetzen abzufiltriren.

Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis das Aluminiumhydroxyd vollständig ausgewaschen ist, und erst dann werde dasselbe auf das Filter gebracht. Nachdem der Niederschlag gut getrocknet worden ist, werde derselbe stark geglüht und als Aluminiumoxyd: Al^2O^3, gewogen.

Sollte bei der Fällung des Aluminiumhydroxyds mittelst Ammoniak oder Ammoniumcarbonat ein starker Ueberschuss des Fällungsmittels angewendet worden sein, so ist die Mischung vor der Filtration so lange gelinde zu erwärmen, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr zu bemerken ist.

Enthält die zu fällende Aluminiumsalzlösung grössere Mengen von Alkalisalzen, so ist das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd, behufs vollständiger Entfernung derselben, nach dem Auswaschen noch einmal in Salzsäure zu lösen, alsdann wiederum mit Ammoniak zu fällen und von Neuem in der oben beschriebenen Weise auszuwaschen.

Die Berechnung der auf diese Weise ermittelten Menge Aluminiumoxyds auf Aluminium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(102,0)}{Al^2O^3} : \underset{(54,0)}{2\,Al} = \text{gefundene Menge } Al^2O^3 : x.$$

Verbindungen des Aluminiums.

Halogenverbindungen.

Das Aluminium vereinigt sich mit dem Chlor, ebenso wie mit den übrigen Halogenen, nur in einem Mengenverhältnisse zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Al^2h^6 (h = Cl, Br, J, F).

Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6.

Diese Verbindung wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Erhitzen von Aluminium im Chlorgase oder durch Glühen eines Gemisches von Thonerde (Aluminiumoxyd) mit Kohle in einem Strome trockenen Chlorgases.

Das Aluminiumchlorid bildet im reinen wasserfreien Zustande eine weisse, krystallinische Masse, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde als 9,3 (Luft = 1) ermittelt, woraus sich als Moleculargewicht des Aluminiumchlorids 268,7 (28,9 × 9,3, s. S. 76) ergiebt, ein Werth, welcher der Formel Al^2Cl^6 (268,0) so annähernd entspricht, dass letztere als die richtige anzusehen und somit auch das Aluminium als ein vierwerthiges Element zu betrachten ist:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Al} \begin{cases} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \end{cases} \\ | \\ \mathrm{Al} \begin{cases} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \end{cases} \end{array}$$

Das wasserfreie Aluminiumchlorid findet zur Darstellung des Aluminiummetalls, sowie zur Synthese organischer Verbindungen Verwendung. Aus der Lösung des Aluminiummetalles oder des Aluminiumhydroxydes in Salzsäure scheiden sich beim Verdunsten farblose, zerfliessliche Krystalle aus, denen die Formel: $Al^2Cl^6 + 12H^2O$, zukommt. Beim Erhitzen zerfällt letztere Verbindung in Wasser, Salzsäure und Aluminiumoxyd.

Das Chloraluminium hat in Gestalt einer wässerigen, 10 procentigen Lösung eine Anwendung als Verbandwasser gefunden: *Liquor aluminii chlorati*, Chlor-Alumlösung, flüssige salzsaure Thonerde. In mehr oder minder reinem Zustande ist auch das wasserhaltige Chloraluminium als Desinfectionspulver verwendet, und zu diesem Zwecke als Chlor-Alum, Chloralum, Chlor-Alumpulver, Chloralum-powder, Chloraluminiumhydrat in den Handel gebracht worden.

Das Aluminiumbromid: Al^2Br^6, und das Aluminiumjodid: Al^2J^6, gleichen in ihrer Bereitungsweise und in ihren Eigenschaften dem Aluminiumchlorid. Dasselbe gilt von den wasserhaltigen Verbindungen: $Al^2Br^6 + 12H^2O$, und $Al^2J^6 + 12H^2O$.

Das Chlor-, Brom- und Jodaluminium vereinigt sich mit den entsprechenden Haloidverbindungen der Alkalimetalle zu krystallisirbaren Doppelsalzen, z. B. Aluminiumchlorid-Chlorkalium: $Al^2Cl^6 + 2KCl$, Aluminiumchlorid-Chlornatrium: $Al^2Cl^6 + 2NaCl$, Aluminiumbromid-Bromkalium: $Al^2Br^6 + 2NaBr$, Aluminiumjodid-Jodkalium: $Al^2J^6 + 2KJ$ etc.

Auch das Fluoraluminium: Al^2F^6, welches durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in wässeriger Flusssäure und Sublimation der nach dem Eindampfen verbleibenden Masse im Wasserstoffstrome in würfelähnlichen Rhomboëdern gewonnen wird, bildet mit den Fluorverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze. Von letzteren Verbindungen ist das Aluminiumfluorid-Fluornatrium, der Kryolith: $Al^2F^6 + 6NaF$, von besonderer Wichtigkeit.

Der Kryolith kommt in mächtigen Lagern bei Jvitût in der an der Westküste Grönlands gelegenen Arsukbucht vor. Im reinen Zustande bildet der Kryolith eine schneeweisse, leicht zerreibliche, leicht spaltbare und leicht schmelzbare Masse, welche in Wasser unlöslich ist. Das specifische Gewicht des Kryoliths beträgt 2,96. Meist kommt das Mineral jedoch verunreinigt vor mit grösseren oder geringeren Mengen von Quarz, Flussspath, Kalkspath, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies etc., Beimengungen, welche dem Kryolith eine röthliche, bräunliche oder blaugraue Farbe ertheilen.

Der Kryolith findet zur Darstellung von Soda (s. S. 575), sowie zur Gewinnung von Aluminiumverbindungen und Aluminiummetall Verwendung.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Aluminiums.

Das Aluminium liefert mit Sauerstoff nur eine Verbindung, das Aluminiumoxyd: Al^2O^3, welche auch als Alaunerde oder als Thonerde bezeichnet wird.

Aluminiumoxyd: Al^2O^3.

Moleculargewicht: 102.

(In 100 Thln., Al: 52,94, O: 47,06.)

Wie bereits oben erwähnt, kommt das Aluminiumoxyd krystallisirt in der Natur als Mineral vor, welches als Korund bezeichnet wird. In letzterer Gestalt bildet das Aluminiumoxyd sehr harte, hexagonale Krystalle, die nach der Farbe und nach der grösseren oder geringeren Reinheit verschieden benannt werden. So wird z. B. der durchsichtige, durch einen geringen Chromgehalt roth gefärbte Korund als Rubin, der durch Kobalt blau gefärbte als Sapphir, der gelb gefärbte als orientalischer Topas, der violett gefärbte als orientalischer Amethyst bezeichnet. Als Smirgel (*Lapis smiridis*) findet sich der Korund in feinkörnigen, krystallinischen Massen im Handel, welche meist durch Eisen und durch Kieselsäure verunreinigt sind.

Die krystallisirte Thonerde zeichnet sich durch grosse Härte aus und steht hierin nur dem Diamante nach. In Folge dessen findet sie, namentlich in Gestalt des Smirgels, welcher in Kleinasien und besonders auf der Insel Naxos ganze Felsmassen bildet, eine Anwendung als Schleif- und Polirmittel. Das specifische Gewicht der reinen krystallisirten Thonerde beträgt 4,0.

Künstlich lässt sich die krystallisirte Thonerde von der Härte und der Form des Korunds erhalten durch längeres Erhitzen eines aus gleichen Theilen Thonerde und Bleioxyd bestehenden Gemisches zur hellen Rothgluth. Durch einen kleinen Zusatz von Kaliumdichromat werden nach jenem Verfahren künstliche Rubine, durch einen Zusatz von Kobaltoxyd künstliche Sapphire gebildet.

Als ein weisses, amorphes, nur im Knallgasgebläse schmelzbares Pulver wird das Aluminiumoxyd durch Glühen von Aluminiumhydroxyd oder von Aluminiumacetat erhalten.

Sowohl das krystallisirte, als auch das stark geglühte amorphe Aluminiumoxyd ist in Säuren nahezu unlöslich, und kann daher nur durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit saurem Kaliumsulfat oder durch

Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre in Lösung gebracht werden.

Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$.

Moleculargewicht: 156.

(In 100 Thln., Al: 34,62, O: 61,54, H: 3,84 oder Al^2O^3: 65,38, H^2O: 34,62.)

Syn.: *Alumina hydrata*, *Alumina hydrica*, *Argilla pura*, *Argilla hydrata*, Thonerdehydrat.

Geschichtliches. Die Thonerde wurde von den älteren Chemikern häufig mit anderen Körpern, namentlich mit der Kalkerde verwechselt. Erst **Marggraf** wies im Jahre 1754 die Verschiedenheit der in dem Alaune befindlichen Erde von der Kalkerde nach und zeigte ferner, dass dieselbe auch in dem Thone enthalten ist.

Vorkommen. Wie bereits oben erwähnt, kommt das Aluminiumhydroxyd als Hydrargillit in der Natur vor. In dieser Gestalt bildet dasselbe kleine hexagonale Krystalle, welche sich als seltenes Mineral im Ural und in Brasilien finden.

Künstlich wird das Aluminiumhydroxyd durch Fällung einer wässerigen Aluminiumsalzlösung mit Ammoniakflüssigkeit oder mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis erhalten.

Darstellung. Um das Aluminiumhydroxyd im Kleinen zu bereiten, versetze man eine erwärmte wässerige Alaunlösung, welche im Verhältnisse von 1 : 10 bereitet ist, nach der Filtration mit so viel wässeriger Ammoniakflüssigkeit, bis letztere in dem Gemische schwach vorwaltet:

$$[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O] + 6NH^4.OH$$

Kaliumalaun (948) + Ammoniumhydroxyd (1020 Ammoniakfl. von 10 Proc. NH^3)

$$= Al^2(OH)^6 + 3(NH^4)^2SO^4 + K^2SO^4 + 24H^2O$$

Aluminiumhydroxyd (156) + Ammoniumsulfat + Kaliumsulfat + Wasser

Nachdem das abgeschiedene, voluminöse Aluminiumhydroxyd sich abgesetzt hat, giesse man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, rühre den Niederschlag mit heissem Wasser an und trenne nach dem abermaligen Absetzen die klare Flüssigkeit von Neuem durch Abgiessen. Diese Operation werde so lange wiederholt, bis in der abgegossenen klaren Flüssigkeit durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Alsdann werde der Niederschlag auf einem Colatorium von gebleichter Leinwand gesammelt, ausgepresst und nach dem Zerkleinern zunächst bei mässiger Wärme, schliesslich bei 100° getrocknet.

Da das auf diese Weise bereitete Aluminiumhydroxyd leicht Spuren von Alkalisalzen zurückhält, so muss man dasselbe, nachdem es mehrmals durch

Decantiren ausgewaschen ist, um es vollständig davon zu befreien, nochmals in Salzsäure lösen, die Lösung aufs Neue in der Wärme mit Ammoniak im geringen Ueberschusse fällen und den entstandenen Niederschlag abermals durch Decantiren auswaschen.

Nach vorstehender Gleichung liefern 948,0 Thle. Kaliumalaun 156,0 Thle. Aluminiumhydroxyd, 10 Thle. Kaliumalaun werden somit 1,64 Thle. $Al^2(OH)^6$ liefern:

$$948{,}0 : 156{,}0 = 10 : x;\ x = 1{,}64.$$

Im Grossen wird das Aluminiumhydroxyd als Nebenproduct bei der Darstellung von Soda aus Kryolith, durch Zerlegung des hieraus zunächst erzeugten Natriumaluminates: $Al^2(ONa)^6$, mittelst Kohlensäureanhydrid, gewonnen (siehe S. 575). In ähnlicher Weise wird auch der Bauxit, ein stark eisenhaltiges Aluminiumhydroxyd, technisch auf letztere Verbindung verarbeitet. Zu diesem Behufe führt man dieses Mineral durch Glühen mit Soda zunächst in Natriumaluminat über, und zerlegt alsdann die wässerige Lösung der letzteren Verbindung ebenfalls durch Kohlensäureanhydrid.

Ein Aluminiumhydroxyd, welches sich in besonders hohem Maasse zum Entfärben von Flüssigkeiten eignet, wird nach Löwig in folgender Weise bereitet:

Zu einer concentrirten, erwärmten Lösung von Natriumaluminat fügt man so lange Kalkmilch hinzu, bis alles Aluminium ausgefällt ist. Man erhält auf diese Weise eine Lösung von Natriumhydroxyd, während das Aluminium als Calciumaluminat vollständig abgeschieden wird:

$Al^2(ONa)^6$	+	$3\,Ca(OH)^2$	=	$6\,NaOH$	+	$Al^2O^6Ca^3$
Natriumaluminat		Calciumhydroxyd		Natriumhydroxyd		Calciumaluminat

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird das Calciumaluminat in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine in Salzsäure gelöst und zu der so erzielten Lösung dann der andere Theil, nachdem er mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt worden, allmälig zugesetzt wird, bis eine abfiltrirte Probe nur noch kleine Mengen von Thonerde in Lösung enthält. Auf diese Weise scheidet sich, unter Bildung von Chlorcalcium, Aluminiumhydroxyd aus, welches auf Tüchern gesammelt und nach dem vollständigen Auswaschen getrocknet wird:

a.	$Al^2O^6Ca^3$	+	$12\,HCl$	=	Al^2Cl^6	+	$3\,CaCl^2$	+	$6\,H^2O$	
	Calcium-aluminat		Chlor-wasserstoff		Aluminium-chlorid		Chlorcalcium		Wasser	
b.	$Al^2O^6Ca^3$	+	Al^2Cl^6	+	$6\,H^2O$	=	$2\,Al^2(OH)^6$	+	$3\,CaCl^2$
	Calcium-aluminat		Aluminium-chlorid		Wasser		Aluminium-hydroxyd		Chlor-calcium

Eigenschaften. Das in der Kälte gefällte Aluminiumhydroxyd besitzt eine durchsichtige, gallertartige Beschaffenheit, während das in der Siedehitze gefällte einen weissen, undurchsichtigen Niederschlag bildet. Trocknet man den auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen Niederschlag bei gewöhnlicher Lufttemperatur, so resultirt eine harte, hornähnliche, amorphe Masse, welche sich zu einem weissen, geschmacklosen, an der Zunge stark anhaftenden Pulver zerreiben lässt. Das durch Ammoniak gefällte Aluminiumhydroxyd besitzt im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $Al^2(OH)^6 + 2\,H^2O$.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder dem Trocknen bei 100^0 hat das Aluminiumhydroxyd die Zusammensetzung $Al^2(OH)^6$. In

dem Maasse, wie die Temperatur des Trocknens über 130° steigt, verliert das Aluminiumhydroxyd Wasser, bis bei 300° eine Verbindung zurückbleibt, welche der Formel: $Al^2O^2(OH)^2 = Al^2O^3 + H^2O$, entspricht. Beim Glühen zerfällt das Aluminiumhydroxyd in Wasser und Aluminiumoxyd:

$$Al^2(OH)^6 = Al^2O^3 + 3H^2O.$$

Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich das Aluminiumhydroxyd in kleinen Krystallen von der Form des Hydrargillits: $Al^2(OH)^6$, aus, wenn dieselbe langsam aus der Luft Kohlensäureanhydrid anzieht.

Das Aluminiumhydroxyd ist in Wasser ganz unlöslich und ohne jede Einwirkung auf Lackmuspapier. Von Säuren, welche mit dem Aluminium lösliche Salze liefern, wird das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd leicht gelöst, dasselbe geschieht etwas langsamer, jedoch ebenfalls vollständig, mit der bei 100° getrockneten Verbindung. Kali- und Natronlauge lösen das frisch gefällte und das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Aluminiumhydroxyd unter Bildung von Kalium- oder Natriumaluminat. Ammoniakflüssigkeit wirkt nur auf das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd in geringem Maasse lösend ein.

Wird das Aluminiumhydroxyd im frisch gefällten Zustande längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser aufbewahrt, so verliert dasselbe allmälig seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien. Eine gleiche Veränderung erleidet das Aluminiumhydroxyd bei tagelangem Verweilen in siedendem Wasser oder beim Trocknen desselben über 130°. War die Temperatur des Trocknens nicht viel über 130° hinaus gestiegen, so nimmt das auf diese Weise zum Theil entwässerte Hydroxyd beim Befeuchten unter Erwärmung wieder Wasser auf, und wird dadurch wieder in Säuren löslich.

Die natürlich vorkommenden Aluminiumhydroxyde, wie z. B. der Hydrargillit: $Al^2(OH)^6 = Al^2O^3 + 3H^2O$, der meist stark eisenhaltige Bauxit: $Al^2O(OH)^4 = Al^2O^3 + 2H^2O$, und der Diaspor: $Al^2O^2(OH)^2 = Al^2O^3 + H^2O$, werden nur nach dem schwachen Glühen von Säuren angegriffen.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt im hohen Maasse die Fähigkeit, organische Stoffe, besonders Farbstoffe, aus ihren Lösungen in Gestalt von unlöslichen Verbindungen, Farbenlacken, niederzuschlagen. Fügt man daher Aluminiumhydroxyd zu einer gefärbten Flüssigkeit, so wird dieselbe, wenn ersteres in genügender Menge zugesetzt ist, vollständig entfärbt, indem das Aluminiumhydroxyd mit dem Farbstoffe eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Aluminiumhydroxyds als Beizmittel, sowie zur Herstellung von Farbenlacken (Florentiner Lack, Kugellack, Karmin etc.).

Da das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd auch die Fähigkeit besitzt anorganische und organische Körper mit sich niederzureissen, so dient dasselbe auch zur Klärung von Schmutzwässern, Zuckersäften etc.

Prüfung. Das Aluminiumhydroxyd bilde ein lockeres, weisses, geschmackloses Pulver, welches gegen feuchtes Lackmuspapier sich vollkommen indifferent verhält.

Lösliche Bestandtheile. Eine Probe des zu prüfenden Präparates werde mit Wasser gekocht und das Ungelöste abfiltrirt. Das Filtrat zeige weder saure, noch alkalische Reaction und hinterlasse beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

Der nach dem Auskochen mit Wasser verbliebene Rückstand löse sich leicht und vollständig in Salzsäure auf: Kieselsäure und andere unlösliche Verbindungen.

Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxyds erleide durch einen Zusatz von Chlorbaryumlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: schwefelsaures Salz —; verdünnte Schwefelsäure veranlasse in derselben selbst nach längerem Stehen keine Trübung: Baryumsalz.

Kali, Natron. Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxyds werde erwärmt mit Ammoniumcarbonatlösung im geringen Ueberschusse versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Die auf diese Weise nach dem Verdunsten erhaltene Salzmasse hinterlasse nach dem Glühen in einem Tiegel keinen oder doch nur einen sehr geringen Rückstand.

In Natronlauge sei das zu prüfende Aluminiumhydroxyd leicht und vollständig löslich: Magnesiumverbindungen und Aluminiumhydroxyd, welches durch zu starkes Trocknen etc. die Löslichkeit verloren hat. Diese alkalische Lösung werde auf Zusatz von Schwefelammonium nicht gefällt: Zink, Eisen. Eine schwach grünliche Färbung, welche auf die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge Eisens hinweist, dürfte hierbei in den meisten Fällen eintreten.

Lösliches Aluminiumhydroxyd. Aehnlich wie von dem Eisenhydroxyd ist auch von dem Aluminiumhydroxyd eine in Wasser lösliche, sogenannte colloidale Modification bekannt. Dieselbe wird erhalten durch längeres Erhitzen einer sehr verdünnten Lösung von Basisch-Aluminiumacetat auf 100° oder durch Dialyse einer Lösung von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchlorid (vergl. *Ferrum oxydatum solubile dialysatum*).

Das nach der letzteren Methode dargestellte lösliche Aluminiumhydroxyd vereinigt sich mit Farbstoffen zu Farbenlacken, wogegen dem nach der ersteren Methode bereiteten diese Eigenschaft abgeht. Ein Zusatz kleiner Mengen von Salzen, Säuren oder Basen scheidet aus den Lösungen beider Präparate unlösliches Aluminiumhydroxyd ab.

Als „colloidale oder gallertartige Thonerde“ kommt auch frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Aluminiumhydroxyd im Handel vor.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt den Charakter einer schwachen Base, indem es sich mit Säuren zu Salzen: Aluminium- oder Thonerdesalzen, verbindet. Gleichzeitig tritt dasselbe aber auch als eine schwache Säure auf, indem es mit starken Basen salzartige Verbindungen: Aluminate, liefert. Auf der Bildung letzterer Verbindungen beruht die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in Kalilauge und in Natronlauge.

Kaliumaluminat: $K^2Al^2O^4 + 3H^2O$, bildet harte Krystalle. Zur Darstellung werden Aluminiumoxyd und Kalihydrat zusammengeschmolzen und die Lösung der Schmelze im Vacuum verdunstet.

Natriumaluminat: $Na^2Al^2O^4$ und $Al^2(ONa)^6$, sind im krystallisirten Zustande nicht bekannt. Die Lösung desselben (s. S. 575) dient zur Gewinnung von Aluminiumhydroxyd, als Beize in der Färberei, zur Bereitung von Farbenlacken etc.

Die Aluminate der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser unlöslich und können daher aus einer Lösung des Kaliumaluminats durch Fällung mit den entsprechenden Erdmetallsalzen gewonnen werden.

Das **Magnesiumaluminat:** Al^2O^4Mg, findet sich in der Natur als **Spinell** in Krystallen des regulären Systems, in denen jedoch häufig ein Theil des Aluminiums und Magnesiums durch Eisen ersetzt ist: $(AlFe)^2O^4(MgFe)$.

In regulären Krystallen kommt ferner das **Zinkaluminat:** Al^2O^4Zn, als **Zinkspinell** oder **Gahnit**; in rhombischen Krystallen das **Berylliumaluminat:** Al^2O^4Be, als **Chrysoberyll** natürlich vor.

Salze des Aluminiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Von dem Aluminium sind keine Salze bekannt, in denen dasselbe, entsprechend dem Eisen in den Eisenoxydulsalzen, als ein scheinbar zweiwerthiges Element figurirt. Die Salze des Aluminiums entsprechen lediglich den Oxydsalzen des Eisens, Mangans und Chroms, in welchen diese Metalle scheinbar dreiwerthig auftreten, indem der Wasserstoff der betreffenden Säuren durch ein sechswerthiges Doppelatom: $\begin{matrix} M\equiv \\ | \\ M\equiv \end{matrix}$ (M = Fe, Cr, Mn, Al) ersetzt ist (s. S. 701 und 759).

Aluminiumhypochloritlösung, bereitet durch Wechselwirkung von Chlorkalk- und Aluminiumsulfatlösung, dient als Bleichmittel und Beize in der Färberei.

Zu letzterem Zwecke dient auch **Aluminiumchloratlösung**, bereitet durch Umsetzung von Kaliumchlorat- und Aluminiumsulfatlösung.

Aluminiumsulfat: $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$.

Moleculargewicht: 666.

(In 100 Thln., Al: 8,11, S: 14,41, O: 28,83, H^2O: 48,65 oder Al^2O^3: 15,32, SO^3: 36,03, H^2O: 48,65.)

Syn.: *Aluminium sulfuricum, Alumina sulfurica*, schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Aluminium, Thonerdesulfat, concentrirter Alaun.

Vorkommen. Das schwefelsaure Aluminium kommt in der Natur als **Haarsalz** oder **Keramohalit** in körnig-krystallinischen oder faserigen Massen in Braunkohlenlagern und in der Nähe von Vulkanen vor.

Darstellung. Das Aluminiumsulfat wird erhalten durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der so erzielten Lösung zur Krystallisation. Bei der Darstellung im Grossen findet hierzu das aus Kryolith oder aus Bauxit gewonnene Aluminiumhydroxyd Verwendung.

Beträchtliche Mengen von Aluminiumsulfat werden für technische Zwecke aus Porcellanthon bereitet. Man bedient sich zu diesem Behufe eines möglichst eisen- und kalkfreien Thones, welchen man zunächst in Flammenöfen schwach glüht, um das Aluminiumsilicat aufzuschliessen und das etwa vorhandene Eisen zu oxydiren. Der calcinirte Thon wird hierauf fein gemahlen, alsdann mit Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,5 innig gemischt (mit etwa $^{2}/_{5}$ seines Gewichtes) und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang sich selbst überlassen, wodurch die Hauptmasse des Aluminiumsilicates, unter Abscheidung von Kieselsäure, in Aluminiumsulfat verwandelt wird. Nachdem das Gemisch schliesslich noch einige Stunden zur Beendigung des Zerlegungsprocesses gelinde erwärmt worden ist, laugt man die Masse aus, trennt die Lösung von der ausgeschiedenen Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Thone durch Absetzenlassen, neutralisirt die noch vorhandene freie Schwefelsäure durch Aluminiumhydroxyd und dampft die klare Lauge dann soweit ein, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten erstarrt. Die heisse flüssige Masse wird schliesslich in Bleiformen zu Tafeln ausgegossen und letztere nach dem Erkalten in viereckige Stücke zerschnitten.

Eigenschaften. Das krystallisirte Aluminiumsulfat bildet dünne, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung besitzt saure Reaction und einen herben, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt das Aluminiumsulfat zunächst in seinem Krystallwasser, schliesslich bleibt wasserfreies Salz als eine poröse Masse zurück, die sich in Wasser nur langsam wieder löst. Bei Rothgluth zersetzt sich das Aluminiumsulfat, indem Schwefelsäureanhydrid entweicht und Aluminiumoxyd zurückbleibt.

Digerirt man eine wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit Aluminiumhydroxyd, so entstehen basische Salze, welche in Wasser unlöslich sind. Aehnliche Verbindungen werden auch gebildet, wenn man die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt. Aus Basisch-Aluminiumsulfat bestehen auch einige in der Natur vorkommende Mineralien, z. B. Aluminit: $(AlO)^2SO^4 + 9H^2O = Al^2O^3.SO^3 + 9H^2O$, Felsöbanyit: $2Al^2O^3.SO^3 + 10H^2O$ etc.

Das reine Aluminiumsulfat wird in der analytischen Chemie, in Gestalt einer concentrirten wässerigen Lösung, als Reagens auf Kaliumsalze verwendet. Die Kaliumsalze werden hierdurch als ein krystallinischer Niederschlag in Gestalt von Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist, abgeschieden. Eine bei Weitem ausgedehntere Verwendung findet das rohe Aluminiumsulfat unter dem Namen „concentrirter Alaun" als Beize in der Färberei, sowie zum Leimen des Papiers.

Prüfung. Das reine Präparat bilde weisse, glänzende Blättchen oder weisse, krystallinische Stücke, welche in 2 Thln. kalten Wassers klar löslich sind. Die so erzielte wässerige Lösung werde auf Kalium-, Natrium- und Magnesiumverbindungen in der unter Aluminiumhydroxyd angegebenen Weise geprüft. Ferrocyankalium veranlasse in der wässerigen, im Verhältnisse von 1 : 20 bereiteten Lösung keine Blaufärbung: Eisen, ebensowenig verursache

Silbernitratlösung, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, eine Trübung: Chlorverbindungen. Bei der Prüfung des technischen Aluminiumsulfats, welches durchschnittlich 50 Proc. wasserfreies Salz enthält, ist für gewisse Zwecke ein besonderer Werth auf die Abwesenheit des Eisens (über die Prüfung darauf s. oben) und die Abwesenheit der freien Schwefelsäure zu legen.

Um den Nachweis der freien Säure zu führen, prüfe man die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit einem Streifen ungeleimten Papiers, welcher mit Ultramarin blassblau gefärbt ist. Bei Anwesenheit von freier Säure tritt Entfärbung des Ultramarins ein.

Nach C. Giesecke lässt sich der Nachweis der freien Schwefelsäure im Aluminiumsulfat auch folgender Weise führen: Zu einer verdünnten Lösung des zu prüfenden Sulfats (1 : 10) setze man einige Tropfen Blauholztinctur, welche durch Abkochen von 1 Thl. Blauholz (*Lignum campechianum*) mit 1 Thl. Wasser und Hinzufügen von $^1/_{10}$ Volum Alkohol bereitet ist. Ist das angewendete Salz neutral, so tritt eine tief violettrothe Färbung ein, enthält dasselbe dagegen freie Säure, so färbt sich das Gemisch entweder sofort oder nach 2 bis 3 Minuten nur schwach bräunlich-gelb Um die Farbennüance sicherer zu erkennen, kann man dieselbe mit der Farbe einer wässerigen Lösung von 10 g säurefreien Alauns in 100 ccm Flüssigkeit, welche mit 0,5 ccm Blauholztinctur versetzt ist, vergleichen.

Auf diese Weise sind 0,2 Proc. freie Säure noch mit Sicherheit zu erkennen.

In noch empfindlicherer Weise lässt sich die Gegenwart freier Schwefelsäure darthun, wenn man die 1 : 10 kalt bereitete Aluminiumsulfatlösung mit einigen Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200, vergl. S. 567) versetzt: eintretende nelkenrothe Färbung.

Ist das Aluminiumsulfat frei von freier Schwefelsäure, so kann der Gehalt desselben an $[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]$ alkalimetrisch bestimmt werden. Zu diesem Zwecke löse man etwa 1 g des Präparats (genau gewogen) in 10 g Wasser, füge die wässerige Lösung von 1,2 g Chlorbaryum zu und titrire, nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung, mit Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung:

$$\underset{(666)}{[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]} + \underset{(732)}{3\,[BaCl^2 + 2\,H^2O]} = \underset{(267)}{Al^2Cl^6} + 3\,BaSO^4 + 24\,H^2O$$

$$\underset{(267)}{Al^2Cl^6} + \underset{(336)}{6\,KOH} = Al^2(OH)^6 + 6\,KCl.$$

Nach vorstehenden Gleichungen entsprechen:

	336 Thle. KOH	: 267 Thln. Al^2Cl^6	: 666 Thln. $[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]$	
oder	56 g	„ : 44,5 g „	: 111 g	„
„	1000 ccm Normal-Kalilauge = 56 g KOH		: 111 g	„
	1 „ „ = 0,056 g „		: 0,111 „	„

Jedes Cubikcentimeter Normal-Kalilauge (= 0,056 g KOH), welches unter obigen Bedingungen zur Titration verbraucht wird, entspricht somit 0,111 g Aluminiumsulfat $[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]$. Der Zusatz von Chlorbaryum ist vor der Titration erforderlich, um zuvor Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6, zu bilden. welches unter obigen Bedingungen nicht wie das Aluminiumsulfat, zur Bildung basischer Salze Veranlassung giebt.

Angenommen, 1 g käuflichen Aluminiumsulfats habe unter obigen Bedingungen 8,7 ccm Normal-Kalilauge zur Titration verbraucht, so enthielte dasselbe 8,7 × 0,111 = 0,9657 g $[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]$ oder 96,57 Proc.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* verlangt ein Aluminiumsulfat mit einem Gehalte von 92,13 bis 96,57 Proc. $[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]$.

Das Aluminiumsulfat verbindet sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle und des Thalliums zu schön, im regulären Systeme krystallisirenden Doppelsalzen, welche man als Alaune zu bezeichnen pflegt. Die am längsten bekannte und gleichzeitig auch die wichtigste Art dieser Verbindungen ist das Aluminium-Kaliumsulfat oder der Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$, welchen man betrachten kann als eine Vereinigung gleicher Molecüle Aluminiumsulfats und Kaliumsulfats: $Al^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O$.

Aluminium-Kaliumsulfat: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$.

Moleculargewicht: 948.

(In 100 Thln., Al: 5,69; K: 8,23; S: 13,5; O: 27,01; H^2O: 45,57 oder Al^2O^3: 10,76; K^2O: 9,92; SO^3: 33,75; H^2O: 45,57.)

Syn.: *Alumen*, *Alumen crudum*, Alaun, Kaliumalaun, Kalialaun, schwefelsaures Aluminium-Kalium.

Geschichtliches. Der Alaun fand schon im Alterthume in dem Zustande grösserer oder geringerer Reinheit in der Färberei und in der Gerberei Verwendung. Das Material, welches zu derartigen Zwecken als Alumen oder als στυπτηρία zur Anwendung gelangte, bestand aus Alaunstein und dessen Verwitterungsproducten, die in Kleinasien, auf den Liparischen Inseln etc. gesammelt wurden. Eine eingehendere Kenntniss des Alauns besass erst Geber im 8. Jahrhundert, welcher lehrte, das rohe Material durch Umkrystallisation zu reinigen und den dabei gewonnenen krystallisirten Alaun durch Erhitzen zu entwässern, zu brennen. Geber und nach ihm die meisten der älteren Chemiker bezeichneten den Alaun nach seiner Herkunft als *Alumen de rocca*, woraus allmällig der französische Ausdruck „*Alun de roche*" entstanden ist. Ueber die chemische Natur des Alauns befand man sich bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts im Unklaren, indem erst im Jahre 1754 von Marggraf der Nachweis geführt wurde, dass die im Alaun enthaltene Erde verschieden von der Kalkerde, identisch jedoch mit der des Thons sei. Gleichzeitig machte Marggraf die Beobachtung, dass die Auflösung von Thonerde allein keinen Alaun liefere, sondern dass zu dessen Bildung noch ein Zusatz von Pottasche erforderlich sei, eine Ansicht, welche später (1797) durch Chaptal und Vauquelin eingehender bewiesen wurde.

Vorkommen. Der Alaun kommt nur in geringer Menge fertig gebildet in der Natur vor, und zwar als das Product der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid (meist durch vulkanische Thätigkeit gebildet), und Schwefelsäure auf Gesteine, welche Aluminium und Kalium enthalten. So findet sich der Alaun hauptsächlich in vulkanischen Gegenden als Auswitterung mancher Lavasorten, ferner auf Brandfeldern des Braun- und Steinkohlengebirges, sowie als Auswitterung auf Alaunschiefer.

In grösserer Menge als der Alaun selbst findet sich in vulkanischen Gegenden ein basischer Alaun in Gestalt von Alaunstein oder Alunit: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 2\,Al^2(OH)^6$.

Darstellung. Die Gewinnungsweise des Alauns ist je nach dem Materiale, welches dazu Verwendung findet, eine sehr verschiedene.

a) Aus natürlich vorkommendem Alaun. Die Menge von Alaun, welche durch einfaches Auslaugen des natürlich vorkommenden Materials in Neapel (besonders in Puzzuoli und in der Solfatara) und in Sicilien gewonnen wird, ist nur eine verhältnissmässig geringe. Derartiger Alaun wird als „neapolitanischer Alaun" in den Handel gebracht.

b) Aus Alaunstein und Alaunfels. Der Alaunstein oder Alunit, welcher gemengt mit Quarz den Hauptbestandtheil des Alaunfels bildet, verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid und Wasserdampf auf Trachyt oder Lava. Die Hauptvorkommnisse des Alaunfels sind: Tolfa bei Civita-Vecchia, Montioni in Toscana, Tokay in Ungarn, Milo, Nipoligo im griechischen Archipel und der Mont d'Or in der Auvergne.

Um aus dem Alaunsteine Alaun darzustellen, erhitzt man denselben einige Stunden lang auf etwa 500°, um ihn auf diese Weise in normalen Alaun, Aluminiumoxyd und Wasser zu zerlegen:

$$\underset{\text{Alaunstein}}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 2\,Al^2(OH)^6]} = \underset{\text{Alaun}}{Al^2K^2(SO^4)^4} + \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{2\,Al^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O}$$

Eine zu starke Erhitzung ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Alauns zu vermeiden. Den gerösteten Alaunstein befeuchtet man mit Wasser und lässt ihn alsdann an der Luft so lange liegen, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Letzteres wird hierauf mit Wasser extrahirt, die erzielte Lösung durch Absetzenlassen geklärt und schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

Der auf diese Weise gewonnene Alaun kommt unter der Bezeichnung „römischer" oder „cubischer Alaun" in den Handel. Letztere Bezeichnung rührt von der würfelförmigen Gestalt her, welche die Krystalle des römischen Alauns häufig besitzen. Meist besitzt diese Handelssorte des Alauns eine schwach röthliche, von fein vertheiltem Eisenoxyd herrührende Färbung.

c) Aus Alaunerde und Alaunschiefer. Die bei Weitem grösste Menge des im Handel befindlichen Alauns wird aus sogenanntem Alaunerz, d. h. aus Alaunerde und Alaunschiefer bereitet.

Als Alaunerde bezeichnet man eine erdige, zerreibliche, thonige Braunkohle oder einen kohlehaltigen Thon, welcher Schwefelkies und zuweilen auch Schwefel in feiner Vertheilung enthält. Der Alaunschiefer enthält annähernd die gleichen Bestandtheile wie die Alaunerde, nur bildet derselbe ein mehr oder minder festes, schieferartiges Gestein. Beide Materialien enthalten kein Aluminiumsulfat fertig gebildet, sondern dasselbe wird erst bei der Verarbeitung gebildet. Zu diesem Behufe lässt man die Alaunerde zunächst längere Zeit in lockeren Haufen an der Luft liegen. Hierbei findet allmälig eine Oxydation des vorhandenen, fein vertheilten Schwefelkieses zu Eisenoxydulsulfat und freier Schwefelsäure statt:

$$\underset{\text{Schwefelkies}}{FeS^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7\,O} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Eisenoxydulsulfat}}{FeSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$

Die Menge der gebildeten freien Schwefelsäure wird bei längerem Liegen der Masse noch vermehrt, indem ein Theil des Eisenoxydulsulfats eine weitere

Oxydation, unter Bildung von Basisch-Eisenoxydsulfat und freier Schwefelsäure, erleidet:

$4\,FeSO^4$	$+\ 2\,O$	$+\ 4\,H^2O$	$= [Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2(OH)^6]$	$+\ H^2SO^4$
Eisenoxydul-sulfat	Sauer-stoff	Wasser	Basisch-Eisenoxydsulfat	Schwefel-säure

Die auf die eine oder auf die andere Weise erzeugte freie Schwefelsäure wirkt zersetzend ein auf das gleichzeitig vorhandene kieselsaure Aluminium, den Thon, unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung von Aluminiumsulfat.

Der zur Alaundarstellung verwendete Alaunschiefer wird gewöhnlich erst geröstet, d. h. bei Luftzutritt erhitzt, und alsdann noch längere Zeit, mit Wasser befeuchtet, an der Luft liegen gelassen. In diesem Falle bildet sich durch die Einwirkung der Wärme aus dem Schwefelkiese, welcher in feiner Vertheilung in dem Alaunschiefer enthalten, zunächst Schwefligsäureanhydrid, Einfach-Schwefeleisen und Eisenoxydulsulfat:

$2\,FeS^2$	$+\ 8\,O$	$=\ FeS$	$+\ FeSO^4$	$+\ 2\,SO^2$
Schwefelkies	Sauerstoff	Einfach-Schwefeleisen	Eisenoxydul-sulfat	Schwefligsäure-anhydrid

Das Schwefligsäureanhydrid wirkt alsdann im Vereine mit Sauerstoff auf das kieselsaure Aluminium, den Thon, unter Bildung von Aluminiumsulfat ein, während das direct oder indirect (durch Oxydation des FeS) erzeugte Eisenoxydulsulfat theilweise eine Umwandlung in Basisch-Eisenoxydsulfat und freie Schwefelsäure erleidet, welche ebenfalls weitere Mengen von Aluminiumsulfat bildet.

Je nach der Beschaffenheit des zur Alaundarstellung verwendeten Materials und je nach den in der Natur gegebenen Bedingungen findet bald das eine, bald das andere im Vorstehenden erörterte Verfahren, bald auch beide nach einander zur Bildung von Aluminiumsulfat Anwendung. Das Product der Verwitterung sowohl, als auch das der Röstung enthält schliesslich ein Gemisch aus löslichem Aluminiumsulfat, Eisenoxydulsulfat und unlöslichem Basisch-Eisenoxydsulfat. Wird die Masse alsdann mit Wasser ausgelaugt, so gehen erstere beiden Verbindungen in Lösung, wogegen die letztere nahezu vollständig ungelöst bleibt. Aus der geklärten Lauge wird hierauf das Eisenoxydulsulfat durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen möglichst entfernt und schliesslich der concentrirten Aluminiumsulfatlösung eine entsprechende Menge Kaliumsulfat zugefügt. Lässt man die Lauge unter zeitweiligem Umrühren erkalten, so scheidet sich der Alaun in sehr kleinen Krystallen, als sogenanntes Alaunmehl, ab, welches nach dem Sammeln, Abtropfen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, leicht durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt werden kann.

d) Aus Aluminiumsulfat. Behufs Ueberführung von Aluminiumsulfat in Alaun versetzt man die concentrirte heisse Lösung dieses Salzes mit einer entsprechenden Menge von Kaliumsulfat und lässt die Lauge unter Umrühren erkalten. Das auf diese Weise ausgeschiedene krystallinische Alaunmehl findet entweder nach dem Ausschleudern und Trocknen directe Verwendung, oder man krystallisirt dasselbe aus heissem Wasser um.

Das zu dieser Bereitungsweise erforderliche Aluminiumsulfat pflegt gewöhnlich aus Thon oder aus Kryolith, wie S. 819 erörtert, dargestellt zu werden.

Eigenschaften. Das Aluminium-Kaliumsulfat, der Kaliumalaun, krystallisirt in grossen, regulären Octaëdern, an denen jedoch bisweilen auch Würfelflächen ausgebildet sind. Die würfelförmige Krystallform des Alauns tritt besonders auf, wenn sich die Krystalle aus alkalischer

Lösung bei niedriger Temperatur abscheiden, so z. B. bei der Gewinnung des römischen Alauns, oder wenn man eine bei 40° gesättigte Auflösung von gewöhnlichem Alaun mit soviel Kalilauge versetzt, dass noch kein bleibender Niederschlag gebildet wird, und dieselbe dann krystallisiren lässt. Ueber 40° scheidet sich auch aus derartiger, mit Kaliumhydroxyd versetzter Alaunlösung nur octaëdrischer Alaun aus. Die Zusammensetzung beider Alaunformen ist die gleiche. Das specifische Gewicht der Alaunkrystalle beträgt 1,724. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Kaliumalaun in etwa 7 Thln., bei 100° in ungefähr $^1/_3$ Thle. Wasser zu einer Flüssigkeit von saurer Reaction und von herbem, zusammenziehendem Geschmacke.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

bei:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	3,90	9,52	15,13	22,01	30,92	44,11	66,65	90,67	134,47	209,31	357,48

Thle. $[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O]$.

In Alkohol ist der Kaliumalaun unlöslich, ebenso auch in einer concentrirten Lösung von Aluminiumsulfat.

Die wässerige Lösung des Kaliumalauns erleidet bei 100° eine theilweise Zersetzung, indem bei längerem Erhitzen basischer Alaun in Flocken ausgeschieden wird. Auch der krystallisirte Kaliumalaun neigt schon bei mässiger Erwärmung zu einer theilweisen Zerlegung. Wird derselbe z. B. im zugeschmolzenen Rohre 7 Stunden lang auf 78° erhitzt, so erleidet das Salz, trotzdem es nicht schmilzt, bereits eine theilweise Zersetzung, welche sich durch eine starke Trübung bemerkbar macht, wenn die Salzmasse hierauf in siedendem Wasser geschmolzen wird. Erhitzt man den lufttrockenen Kaliumalaun im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 100°, so tritt auch hier in der geschmolzenen Masse allmälig eine Zersetzung ein, indem die anfänglich klare Schmelze sich durch ausgeschiedenen wasserfreien Alaun trübt, während der flüssig gebliebene Theil, unter der Einwirkung des abgespaltenen Krystallwassers, alsdann basischen Alaun abscheidet.

Bei der Aufbewahrung an der Luft zeigt der Kaliumalaun nur eine sehr geringe Veränderung, indem die Oberfläche der Krystalle erst nach einiger Zeit matt und weiss wird. Wird der Alaun auf 61° erhitzt, oder bewahrt man ihn lange Zeit über Schwefelsäure auf, so verliert er allmälig 18 Mol. Krystallwasser (34,2 Proc.), welche beim Liegen an der Luft langsam wieder aufgenommen werden. Bei 92° schmilzt der Kaliumalaun in seinem Krystallwasser zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche bei ruhigem Stehen bisweilen erst nach einiger Zeit wieder erstarrt. Wird das Erhitzen bei 100° längere Zeit in einem trockenen Luftstrome fortgesetzt, so giebt der Alaun seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser ab. Diese Wasserabgabe vollzieht sich schneller unter Aufblähen bei höherer Temperatur; es bleibt dann eine lockere, poröse Masse, der gebrannte Alaun, zurück.

In der Glühhitze erleidet der Alaun eine Zersetzung, indem Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen, während ein Gemisch aus Aluminiumoxyd und Kaliumsulfat zurückbleibt.

Erwärmt man eine im grossen Ueberschusse befindliche Alaunlösung mit etwas Zink in einer Platinschale, so wird neben Zinksulfat ein krystallinischer Niederschlag eines basischen Alauns von der Zusammensetzung $[Al^2K^2(SO^4)^4 + 2\,Al^2(OH)^6 + 3\,H^2O]$ gebildet. Ein derartiger, von dem Alaunstein nur durch den Krystallwassergehalt sich unterscheidender basischer Alaun findet sich als Loewigit in Schlesien, Ungarn und in Tolfa. Basische Alaune von vielleicht ähnlicher Zusammensetzung entstehen, wenn man Alaunlösung lange Zeit kocht oder wenn man Alaunlösung mit Aluminiumhydroxyd erwärmt oder mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge von Kalilauge versetzt.

Durch Glühen des entwässerten Alauns mit $^1/_3$ Kienruss wird ein Gemenge aus Aluminiumoxyd und Schwefelkalium gebildet, welches sich an der Luft entzündet: Homberg's Pyrophor.

Anwendung. Ausser zu arzneilichen Zwecken, findet der Alaun eine ausgedehnte Verwendung in der Technik, besonders zur Herstellung von Farben und Farbenlacken, sowie als Beize in der Färberei. Wie bereits oben (S. 816) erörtert, besitzt das Aluminiumhydroxyd die Fähigkeit, gelöste Farbstoffe in Gestalt von sogenannten Farbenlacken, Verbindungen von Aluminiumhydroxyd und Farbstoff, niederzuschlagen. Eine ähnliche Eigenschaft besitzen auch die Aluminiumsalze, aus denen die Wollen- und Baumwollenfasern Thonerde aufnehmen, wenn sie mit der Lösung derselben imprägnirt werden. In letzterer Weise verhält sich z. B. Alaun- und Aluminiumsulfatlösung, sowie noch mehr die Lösung von basischem Alaun und von Aluminiumsalzen schwacher Säuren (Aluminiumacetat). Taucht man daher die zu färbenden Stoffe in die Lösung eines derartigen Thonerdesalzes ein, so nimmt die Faser basisches Thonerdesalz in sich auf und besitzt dann in diesem präparirten, gebeizten Zustande die Fähigkeit, Farbstoffe in Gestalt von unlöslichen Farbenlacken auf sich und in sich niederzuschlagen. Die auf diese Weise bewirkte Färbung wird als eine waschächte bezeichnet, da das Wasser ohne Einfluss auf dieselbe ist. Als Beizmittel findet in der Färberei besonders die Lösung von sogenanntem neutralem, richtiger basischem Alaun Verwendung, da dieselbe leichter als die des gewöhnlichen Alauns Thonerde an die zu beizenden Stoffe abgiebt. Zu diesem Behufe versetzt man die Alaunlösung mit soviel Kali- oder Natronlauge, bis der dadurch entstehende Niederschlag eben noch verschwindet. Die auf diese Weise erzielte Lösung reagirt neutral, obschon sie basischen Alaun enthält.

Auch in der Weissgerberei, zur Bereitung des weissgahren Leders, sowie in der Papierfabrikation, zum Leimen des Papiers, findet der Alaun Verwendung.

Prüfung. Der Kaliumalaun bilde vollkommen farblose, mehr oder minder durchsichtige Krystalle, welche sich in etwa 7 Thln. Wasser von gewöhnlicher

Temperatur zu einer Flüssigkeit von saurer Reaction klar auflösen. Die derartig bereitete wässerige Alaunlösung erleide durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung: Metalle. Ferrocyankaliumlösung bewirke in der zuvor mit etwas Wasser verdünnten Lösung keine, oder doch nur erst nach einiger Zeit eine sehr blasse bläuliche Färbung; ebenso verursache der Zusatz von Rhodankaliumlösung nicht sofort eine blasse Rosafärbung: Eisen.

Fügt man zu der wässerigen Lösung des zu prüfenden Alauns Natronlauge, so löse sich der zunächst entstehende Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollkommen wieder auf: Magnesiumverbindungen. Beim Erwärmen einer derartig bereiteten alkalischen Lösung mache sich kein Ammoniakgeruch bemerkbar: Ammoniumalaun —, auch veranlasse ein Zusatz von Schwefelammonium nur eine sehr schwache grünliche, von einer Spur Eisen herrührende Färbung, dagegen keine Trübung oder Fällung: Zink.

Nachweis von Alaun im Weine, im Mehle und im Brode.

a) Im Weine. Einestheils um die Farbe des Rothweines lebhafter zu machen, anderentheils um die Haltbarkeit desselben zu erhöhen, soll demselben zuweilen etwas Alaun zugesetzt werden. Um den Nachweis der Thonerde in derartigen Weinen zu führen, dampfe man 200 bis 250 ccm davon in einer gut glasirten Porcellanschale zur Trockne ein, koche den Verdampfungsrückstand mit etwas concentrirter Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht), um die organische Substanz zu zerstören, verdampfe abermals nahezu bis zur Trockne und nehme den Rückstand alsdann mit soviel thonerdefreier Natronlauge (*e natrio paratum*) auf, dass die Mischung stark alkalische Reaction besitzt. Nach der Filtration der mit etwas Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit befindet sich die etwa vorhanden gewesene Thonerde gelöst in dem alkalischen Filtrate und kann in demselben nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe mache man die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, füge alsdann Ammoniakflüssigkeit in sehr geringem Ueberschusse zu und stelle die Mischung einige Zeit bei Seite. Die Anwesenheit von Thonerde macht sich dann durch die Abscheidung voluminöser, mehr oder minder gallertartiger Flocken von Aluminiumhydroxyd bemerkbar.

Noch sicherer gelingt der Nachweis der Thonerde, wenn man obige salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und den Rückstand durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silbertiegel oder in einen dünnwandigen Eisentiegel verpufft. Die vollständig weisse oder blassgrünliche (bedingt durch eine Spur Mangan) Masse werde hierauf mit thonerdefreier Natronlauge aufgeweicht und die filtrirte Lösung dann, wie oben erörtert ist, auf Aluminium geprüft.

b) Im Mehle oder im Brode. Ein Zusatz von etwas Alaun zum Brodteige soll ein lockeres Gebäck erzeugen, namentlich wenn das verwendete Mehl mehr oder minder verdorben war. Um einen derartigen Zusatz nachzuweisen, verfahre man in folgender Weise:

1) 50 bis 100 g des zu prüfenden Mehles oder Brodes, letzteres in gut zerkleinertem Zustande, werden mit einer genügenden Menge concentrirter Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) in einem Kolben gekocht, bis die organische Substanz nahezu vollständig zerstört, mithin eine ziemlich klare Lösung entstanden ist. Die Flüssigkeit werde hierauf nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und in einer gut glasirten Porcellanschale auf ein kleines Volum ein-

gedampft. Die so erzielte Flüssigkeit werde alsdann mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mit etwas Salpeter zur Trockne verdampft, der Rückstand, wie oben erörtert ist, verpufft und auf Aluminium geprüft.

2) Das zu prüfende Mehl oder Brod werde mit einer alkoholischen Campechenholztinctur (aus 1 Thl. *Lignum campechianum* und 50 Thln. Alkohol bereitet) durchfeuchtet. Reines Mehl und normales Brod färben sich hierdurch nur strohgelb, dagegen bei Anwesenheit von Alaun mehr oder minder rothviolett. Um die eintretende Färbung besser beurtheilen zu können, vergleiche man dieselbe mit der, welche reines Mehl oder normales Brod unter den gleichen Bedingungen liefert.

Gebrannter Kaliumalaun.

Syn.: *Alumen ustum*, *Alumen calcinatum*, entwässerter Alaun.

Darstellung. Krystallisirter Kaliumalaun werde zu einem groben Pulver zerrieben, damit ein irdener Topf etwa 1/4 angefüllt und dann letzterer in einem Windofen zwischen mässigem Kohlenfeuer so lange erhitzt, bis der Inhalt in eine lockere, poröse Masse verwandelt ist. Anfänglich schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser zu einem dünnflüssigen Liquidum, welches in dem Maasse, wie das Krystallwasser entweicht, zähflüssiger wird, bis sich der Rückstand schliesslich zu einer voluminösen Masse aufbläht. Sobald das Volum des entwässerten Alauns nicht mehr zunimmt, die Masse also in dem irdenen Topfe nicht mehr sich ausdehnt, nehme man den Topf heraus und lasse den Inhalt bedeckt erkalten. Das Erhitzen des Alauns darf behufs seiner Entwässerung kein zu starkes sein, da andernfalls derselbe unter Abgabe von Schwefelsäure eine Zersetzung in basischen Alaun erleidet. Eine Temperatur von 250° bis 300° ist zur vollständigen Entwässerung ausreichend.

Da Ammoniumalaun zur Darstellung von gebranntem Alaun wegen der leicht eintretenden Verflüchtigung des in demselben enthaltenen Ammoniumsulfats wenig geeignet ist, so werde der verwendete Alaun zuvor auf die Abwesenheit von Ammoniumalaun (s. oben S. 826) geprüft.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt den gebrannten Alaun in folgender Weise bereiten: 100 Thle. gepulverten Kaliumalauns werden in dünner Schicht so lange bei 50° C. erhitzt, bis sie etwa 30 Thle. an Gewicht verloren haben, und dann in einer Porcellanschale im Sandbade unter beständigem Rühren so lange bei einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis der Rückstand nur 55 Thle. dem Gewichte nach beträgt.

Der gebrannte Alaun werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Derselbe bilde eine weisse, poröse, leicht zerreibliche Masse von saurer Reaction, welche in Wasser zwar langsam, jedoch nahezu vollständig löslich ist. Die Anwesenheit einer beträchtlicheren, in Folge zu starker Erhitzung gebildeten Menge basischen Alauns würde sich durch das Fehlen der sauren Reaction und die unvollständige Löslichkeit in Wasser kennzeichnen. Beim Erhitzen auf etwa 200° (3 cm hohe Flamme, 3 cm vom Boden des Porcellantiegels entfernt) verliere der gebrannte Alaun nur wenige Procente an Gewicht.

Wie bereits oben erwähnt, besitzt das Aluminiumsulfat die Fähigkeit, sich nicht allein mit dem Kaliumsulfat zu einer Doppelverbindung, dem Kaliumalaun, zu vereinigen, sondern auch mit den schwefelsauren Salzen der übrigen Alkalimetalle, des Ammoniums und des Thalliums, entsprechende Verbindungen zu liefern. Vermischt man daher die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit einer Lösung von Natrium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Thalliumsulfat, so resultiren Verbindungen von gleicher Krystallform und von analoger Zusammensetzung wie die des Kaliumalauns, welche mit den Namen Natrium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Thalliumalaun bezeichnet werden:

$$Al^2Na^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O \text{ oder } Al^2(SO^4)^3 + Na^2SO^4 + 24\,H^2O$$
Natriumalaun,

$$Al^2Rb^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O \text{ oder } Al^2(SO^4)^3 + Rb^2SO^4 + 24\,H^2O$$
Rubidiumalaun,

$$Al^2Cs^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O \text{ oder } Al^2(SO^4)^3 + Cs^2SO^4 + 24\,H^2O$$
Cäsiumalaun,

$$Al^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O \text{ oder } Al^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4 + 24\,H^2O$$
Ammoniumalaun,

$$Al^2Tl^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O \text{ oder } Al^2(SO^4)^3 + Tl^2SO^4 + 24\,H^2O$$
Thalliumalaun.

Von diesen Verbindungen ist der Natriumalaun in Wasser sehr leicht löslich, der Rubidium- und der Cäsiumalaun dagegen schwerlöslich, eine Eigenschaft, welche zur Trennung der letzteren beiden Metalle von einander und vom Kalium benutzt wird. Ein Lithiumalaun ist bisher nicht bekannt.

Aluminium-Ammoniumsulfat: $Al^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$.

Moleculargewicht: 906.

(In 100 Thln., Al: 5,96, NH^4 3,97, S: 14,13, O: 28,26, H^2O: 47,68 oder: Al^2O^3: 11,26, $(NH^4)^2O$: 5,74, SO^3: 35,32, H^2O: 47,68.)

Syn.: *Alumen ammoniatum*, Ammoniumalaun, Ammoniakalaun, schwefelsaures Aluminium-Ammonium.

Der Ammoniumalaun ist dem Kaliumalaun, an dessen Stelle er in der Technik häufig zur Anwendung gelangt, ausserordentlich ähnlich. Auch die Bereitungsweise dieser Verbindung entspricht vollständig der des Kaliumalauns, indem man Aluminiumsulfatlösung mit der äquivalenten Menge von Ammoniumsulfat zusammenbringt.

Besonders in England werden grosse Mengen Ammoniumalauns nach einem von P. Spence angegebenen Verfahren bereitet. Nach letzterer Darstellungsmethode werden die gerösteten Alaunerze mit Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,35 in bedeckten Gefässen auf 110° erhitzt, und während dieses Erhitzens Wasserdämpfe und Ammoniak, welches aus Gaswässern entwickelt wird, in die heisse Mischung eingeleitet. Das

Ammoniak verwandelt sich hierbei in Ammoniumsulfat, welches sich mit dem gebildeten Aluminiumsulfat zu Ammoniumalaun verbindet. Nachdem die auf diese Weise erzielte Lösung eine genügende Concentration erlangt hat, lässt man dieselbe absetzen und hierauf unter zeitweiligem Umrühren krystallisiren.

Der Ammoniumalaun ist in seinem Aeusseren von dem Kaliumalaun nicht zu unterscheiden. Auch die Löslichkeit in Wasser ist annähernd die gleiche. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 13,6 Thle., bei 100° 422 Thle. Ammoniumalaun zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auf.

Beim Erhitzen schmilzt der Ammoniumalaun zunächst in seinem Krystallwasser und giebt dies nach und nach unter Aufblähen der Schmelze ab. Bei höherer Temperatur entweicht das Ammoniumsulfat und erleidet schliesslich auch das Aluminiumsulfat eine Zersetzung, so dass nach längerem Glühen nur Aluminiumoxyd als Rückstand verbleibt.

Das Aluminium-Natriumsulfat: $Al^2Na^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$, bildet leicht lösliche, leicht verwitternde Octaëder.

In dem Kaliumalaune kann jedoch nicht allein das Kalium durch andere einwerthige Elemente ersetzt werden, sondern es kann auch eine Substitution des Aluminiums durch die übrigen Elemente der Eisengruppe, das Eisen, das Mangan, das Chrom, stattfinden, ohne dass dadurch eine Aenderung der Krystallform oder des gesammten Charakters herbeigeführt würde. Die auf diese Weise entstehenden Alaune werden als Eisen-, Mangan-, Chromalaun bezeichnet (s. unter Eisen, Mangan und Chrom). Die Zusammensetzung dieser substituirten Kaliumalaune ist folgende:

$Fe^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$ oder $Fe^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24 H^2O$ Eisenalaun,
$Mn^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$ „ $Mn^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24 H^2O$ Manganalaun,
$Cr^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$ „ $Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24 H^2O$ Chromalaun.

Obige Alaune zeigen zum Unterschiede von den Aluminiumalaunen, welche sämmtlich farblos sind, eine mehr oder minder intensive Färbung. Auch in dieser letzteren Art von Alaunen kann das Kalium, ebenso wie in dem gewöhnlichen Alaune, durch andere einwerthige Metalle und durch Ammonium ersetzt werden.

Auch das Aluminiumnitrat: $Al^2(NO^3)^6$, welches durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure oder durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat und Bleinitrat als ein zerfliessliches, leicht zersetzbares Salz entsteht, hat eine Anwendung als Beize in der Färberei gefunden.

Aluminiumphosphat: $Al^2(PO^4)^2 + 8 H^2O$, findet sich in der Natur als Gibbsit. Künstlich wird es als ein weisser, gallertartiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit Natriumphosphat versetzt.

Ausser dem neutralen Aluminiumphosphat finden sich in der Natur noch verschiedene basische Salze, z. B. Wawellit: $2 Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH)^6 + 9 H^2O$, Peganit: $2 Al^2O^3 . P^2O^5 + 6 H^2O$, Kalait: $2 Al^2O^3 . P^2O^5 + 5 H^2O$ etc. Letzteres Mineral bildet als Türkis einen geschätzten Edelstein, wenn es durch Kupferoxyd blau oder grün gefärbt ist.

Aluminiumsilicate.

Im wasserfreien Zustande ist das Vorkommen des Aluminiumsilicats nur ein beschränktes, um so beträchtlicher sind jedoch die Mengen von wasserhaltigem Aluminiumsilicat, welche sich in grösserer oder in geringerer Reinheit in der Natur finden.

Aus wasserfreiem Aluminiumsilicate besteht der Cyanit oder Disthen: $Al^2SiO^5 = Al^2O^3, SiO^2$, der Andalusit, der Sillimanit, beide von der Zusammensetzung des Cyanits, der Xenolit: $Al^4Si^3O^{12} = 2Al^2O^3, 3SiO^2$, dem Topas: $5(Al^2O^3, SiO^2) + Al^2SiF^{10}$ etc. Künstlich wird eine Verbindung von der Zusammensetzung $Al^2(SiO^3)^3$ in Gestalt eines weissen, voluminösen Niederschlages erhalten beim Zusammenbringen einer überschüssigen Lösung von Aluminiumsulfat mit neutralem Natriumsilicat.

Von grösserem praktischen Interesse als die wasserfreien Aluminiumsilicate sind die wasserhaltigen Verbindungen, die den wesentlichen Bestandtheil eines Materials bilden, welches man mit dem Collectivnamen „Thon“ zu bezeichnen pflegt. Unter letzterem Namen fasst man eine Reihe erdiger, feuerfester, in der Natur in grosser Menge vorkommender Substanzen zusammen, welche die Eigenschaft haben, mit Wasser eine bildsame (plastische) Masse zu liefern, die sich zur Herstellung von irdenen Geschirren eignet. Der Hauptbestandtheil des Thones ist, wie bereits erwähnt, wasserhaltiges Aluminiumsilicat.

Der Thon ist kein primäres Gebilde, sondern das Product der Zersetzung verschiedener Gesteine, welche Aluminiumsilicat als wesentlichen Bestandtheil enthielten, namentlich des Kalifeldspathes. Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der Kalifeldspath, ein Aluminium-Kaliumsilicat: $AlKSi^3O^8$, unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäureanhydrid zunächst in Kaliumsilicat und in Aluminiumsilicat gespalten wurde. Das im Wasser lösliche Kaliumsilicat ist alsdann im Laufe der Zeit zum Theil ausgewaschen und so zur Hauptkaliquelle der Ackererde geworden, zum Theil hat es eine weitere Zersetzung durch Kohlensäureanhydrid erlitten, indem Kaliumcarbonat gebildet und Kieselsäure, die sich dem zurückbleibenden Aluminiumsilicate beimengte, abgeschieden wurde. Das auf diese Weise durch Verwitterung des Kalifeldspathes gebildete wasserhaltige Aluminiumsilicat macht somit die Grundsubstanz des Thones aus. Der am Orte seiner Entstehung noch lagernde, mit Trümmern des unzersetzten Ursprungsgesteins gemischte Thon wird als Thon von primärer Lagerstätte, oder als Kaolin oder Porcellanerde bezeichnet. Die Zusammensetzung des reinen Kaolins entspricht der Formel $Al^4Si^3O^{12} + 4H^2O = 2Al^2O^3.3SiO^2 + 4H^2O$.

Der Kaolin bildet im fein vertheilten, geschlämmten Zustande das Hauptmaterial zur Darstellung des Porcellans.

In Folge der Leichtigkeit, mit der sich der Thon in Wasser aufschlämmen lässt, ist derselbe häufig von dem Orte seiner Entstehung im Laufe der Zeit durch Ueberschwemmungen etc. fortgerissen und an anderen Stellen, namentlich auf den jüngeren geschichteten Gesteinsformationen, in grösserer oder geringerer Reinheit wieder abgelagert worden. Auf diese Weise sind die Thonlager secundärer Lagerstätte, die des eigentlichen Thons, welche sich in der Natur in bei Weitem grösserer Verbreitung und Ausdehnung finden, als die primären Lager des Kaolins und der Porcellanerde, entstanden.

Der Thon ist eine weisse, durch Verunreinigungen bisweilen bläulich, graugrün oder gelb gefärbte, undurchsichtige, leicht zerreibliche, erdige Masse, die sich mehr oder minder fettig anfühlt. Beim Anhauchen entwickelt der Thon

einen charakteristischen Geruch. Wasser zieht der Thon begierig an und verwandelt sich dadurch, zum Unterschiede von dem nur sehr wenig plastischen Kaolin, in eine zähe, formbare Masse.

Je nach der Menge und der Natur der Beimengungen, welche der Thon secundärer Lagerstätte enthält, wird derselbe zu verschiedenen Zwecken verwandt und mit verschiedenen Namen bezeichnet. Nähert sich derartiger Thon in der Farbe und Feuerbeständigkeit dem Kaolin, so bezeichnet man ihn als „feuerfesten Thon, Porcellanthon, plastischen Thon, Kapselthon, Pfeifenthon etc." und verwendet denselben zur Herstellung feineren Steinzeuges, feiner Fayence etc. Ersteres unterscheidet sich von dem ächten Porcellane nach den äusseren Kennzeichen hauptsächlich besonders durch die mangelnde durchscheinende Eigenschaft, die nur an den Kanten im geringen Maasse hervortritt.

Von geringerer Reinheit als der feuerfeste Thon ist der sogenannte Töpferthon, welcher je nach den Quantitäten von Sand und von Calcium- und Eisensilicat, die derselbe beigemengt enthält, bei höherer oder niederer Temperatur schmilzt. Derselbe dient je nach seiner grösseren oder geringeren Reinheit zur Herstellung von gewöhnlicher Fayence, Töpferwaaren etc.

Ein Gemenge von Thon und Calciumcarbonat, welches bisweilen auch Sand und andere Beimengungen enthält, führt den Namen Mergel. Als Ziegelthon bezeichnet man einen sandhaltigen Thon von graugelber oder gelbrother, von einem Gehalte an Eisenoxyd und Eisensilicat herrührender Farbe, welcher zur Fabrikation von Ziegelsteinen etc. benutzt wird. Bei noch grösserem Gehalte von Sand und Eisenoxyd wird derselbe Lehm genannt und zu Lehmsteinen, Wandbekleidungen etc. verwendet.

Mit dem Namen Walkerde wird ein Thon benannt, welcher vermöge seiner Capillarität die Fähigkeit besitzt, Fett leicht zu absorbiren, wenn er auf Zeuge oder andere Gegenstände aufgestrichen oder aufgepresst wird.

Der Werth des Thones hängt ab von der Homogenität, der Farbe, der Plasticität, dem Verhalten zum Wasser, dem Verhalten im Feuer etc. Die einfachste Prüfung desselben ist die, dass man einen Probebrand davon ausführt, d. h. Gegenstände, welche der Verwendung des Thones entsprechen, daraus formt und diese in entsprechenden Oefen probeweise brennt.

Die feine Vertheilung des Thones wird auf mechanischem Wege ermittelt, indem man die gröberen Theile von den feineren durch Siebe von verschiedener Maschenweite oder durch Schlemmanalyse trennt und sie dann einzeln wägt.

Die chemische Analyse des Thons (einer von circa 50 kg entnommenen Durchschnittsprobe) wird von dem lufttrockenen, sehr fein gepulverten Materiale ausgeführt. Sie erstreckt sich auf eine Bestimmung des hygroskopischen Wassers (Trocknen von 1 bis 2 g bei 120° C.), des Glühverlustes (durch langes Glühen der bei 120° getrockneten Probe), der Gesammtkieselsäure (durch Aufschliessen mit Natrium-Kaliumcarbonat, s. S. 441) und der Oxyde des Aluminiums, Eisens, Calciums und Magnesiums. Letztere Bestimmungen sind nach dem Aufschliessen einer besonderen Probe mit Fluorammonium (s. S. 443) in der auf S. 610 (Prüfung der Kalksteine) erörterten Weise auszuführen.

Zur Bestimmung des nur mechanisch beigemengten Sandes erhitze man circa 2 g Thon in einem Platintiegel 12 Stunden lang mit concentrirter reiner Schwefelsäure auf 250 bis 300° C., bis letztere nahezu verdampft ist, hierauf verdünne man mit Wasser, filtrire Kieselsäure und Sand ab und wasche sorgfältig aus. Die gebunden gewesene Kieselsäure wird alsdann dem Niederschlage durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter, etwas Aetznatron enthaltender

Sodalösung entzogen, der zurückbleibende Sand dann gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Eine arzneiliche Verwendung findet zuweilen der Thon als sogenannter Bolus. Der weisse Bolus, *Bolus alba*, besteht aus einem reinen, sandfreien Töpferthone, welcher nur sehr kleine Mengen von Calciumcarbonat enthält. Annähernd gleiche Zusammensetzung wie der weisse Bolus hat das sogenannte Steinmark oder die sächsische Wundererde, *Medulla Saxorum*, *Terra miraculosa*, welche in schmalen Gängen und Adern verschiedener Gebirge vorkommt. Letztere Thonsorte kam früher in Gestalt kleiner Scheiben, versehen mit einem Siegel, in den Handel, und führte dann den Namen weisse Siegelerde, türkische oder Malthesererde, *Terra sigillata alba s. de Malta s. turcica alba*. Der rothe Bolus, *Bolus rubra*, ebenso der armenische Bolus, *Bolus armena*, verdanken ihre Farbe einem Gehalte an Eisenoxyd und Eisensilicat. Beide Thonsorten kamen früher in Scheibenform und mit einem Siegel versehen, als rothe Siegelerde, *Terra sigillata rubra*, in den Handel.

Die Lemnische Erde, *Terra lemnia*, welche früher von der Insel Lemnos ausgeführt wurde, enthält neben Aluminium- und Eisensilicat noch grössere oder geringere Mengen von Magnesiumsilicat.

Als Gelberde, sinesische Erde (*Terra de siena*) Ockererde, Umbra, finden Gemische von Thon mit Eisenhydroxyd als Malerfarbe Verwendung.

In noch grösserer Verbreitung und Mannigfaltigkeit als im wasserhaltigen Zustande findet sich das Aluminiumsilicat in Verbindung mit anderen kieselsauren Salzen, in Gestalt von Doppelsilicaten. Zu den wichtigsten dieser Doppelsilicate zählen die Feldspathe, welche als ein wesentlicher Bestandtheil des Granits, Porphyrs, Gneis und anderer Gesteinsarten einen hervorragenden Antheil an der Bildung der festen Erdkruste genommen haben.

Die Feldspathe sind Doppelverbindungen von Aluminiumsilicat mit Alkalisilicat, in denen das Alkali bisweilen zum Theil durch Calcium ersetzt ist.

Der gewöhnliche Feldspath oder Orthoklas, welcher monoklin krystallisirt, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $AlKSi^3O^8$. Eine ähnliche Zusammensetzung hat der triklin krystallisirende Natriumfeldspath, der Albit (Periklin): $AlNaSi^3O^8$. Feldspathe von complicirterer Zusammensetzung (natrium- und calciumhaltig) sind die triklinen Mineralien Labradorit, Andesin, Anorthit und Oligoklas. Aus Doppelsilicaten des Aluminiums mit Kalium, Natrium, Lithium und Magnesium bestehen ferner die verschiedenen Glimmerarten, welche ähnlich wie die Feldspathe einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gebirgsarten, wie des Granits, Gneis und Glimmerschiefers ausmachen.

Zu den Doppelsilicaten des Aluminiums sind ferner zu zählen der Augit [isomorphe Mischung von MgO, CaO, $2SiO^2$ und MgO, Al^2O^3, SiO^2], die Hornblende [isomorphe Mischung von $3(MgFe)O$, CaO, $4SiO^2$ und $2(MgFe)O$, $2(Al^2Fe^2)O^3$, $2SiO^2$], der Leucit: K^2O, Al^2O^3, $4SiO^2$, der Nephelin: $4R^2O$, $4Al^2O^3$, $9SiO^2$ ($R = Na, K, Ca$), der Epidot: $4CaO$, $3(Al^2Fe^2)O^3$, H^2O, $6SiO^2$, der Granat: $3CaO$, $(Fe^2Al^2)O^3$, $3SiO^2$, der Turmalin [isomorphe Mischung von $3(MgFe)O$, $2Al^2O^3$, B^2O^3, $4SiO^2$ und $3(H^2K^2Na^2)O$,

$2 Al^2O^3, B^2O^3, 4 SiO^2$], der Chlorit: $4 H^2O, 5 (MgFe)O, (Al^2, Cr^2Fe^2)O^3, 3 SiO^2$, der Sodalith: $3 (Na^2O, Al^2O^3, 2 SiO^2) + 2 NaCl$, der Petalit: $4 (Al^2O^3, 6 SiO^2) + 3 Li^2O, 2 SiO^2$, sowie die wasserhaltigen Silicate, der Natrolith oder Mesolith: $Na^2O, Al^2O^3, 3 SiO^2 + 2 H^2O$, der Analcim: $Na^2O, Al^2O^3, 4 SiO^2 + 2 H^2O$, der Chabasit [isomorphes Gemisch von $CaO, Al^2O^3, 6 SiO^2 + 8 H^2O$ und $2 CaO, 2 Al^2O^3, 4 SiO^2 + 8 H^2O$, in dem etwas CaO durch K^2O vertreten ist], der Desmin oder Stilbit: $CaO, Al^2O^3, 6 SiO^2 + 6 H^2O$, (CaO zum Theil durch Na^2O und K^2O vertreten), der Mesolith: $Na^2O, Al^2O^3, 3 SiO^2 + 2 H^2O$, gemengt mit $CaO, Al^2O^3, 3 SiO^2 + 3 H^2O$, der Skolezit: $CaO, Al^2O^3, 3 SiO^2 + 3 H^2O$, der Heulandit: $CaO, Al^2O^3, 6 SiO^2 + 5 H^2O$ (CaO zum Theil durch Na^2O, bisweilen auch durch SrO vertreten), der Harmotom [isomorphe Mischung von $BaO, Al^2O^3, 6 SiO^2 + 6 H^2O$ und $2 BaO, 2 Al^2O^3, 4 SiO^2 + 6 H^2O$, in der BaO zum Theil durch Na^2O und K^2O ersetzt ist].

Auch der wegen seiner prachtvoll blauen Farbe als Edelstein geschätzte Lasurstein (*Lapis lasuli*) besteht im Wesentlichen aus einem Doppelsilicate des Aluminiums (Aluminium-Calcium-Natriumsilicat), in Verbindung mit Sulfiden und Sulfaten des Natriums. Der Lasurstein findet sich in Sibirien, in China, in Persien etc. in Dodekaëdern, meist jedoch in derben Massen. In grösseren Stücken findet der Lasurstein zur Herstellung von Schmucksachen Verwendung, in Pulverform wurde er früher als prachtvolle blaue Farbe unter dem Namen Ultramarin benutzt. Letztere Verbindung wird jetzt von gleicher Schönheit in ausgedehntem Maasse künstlich dargestellt.

Künstliches Ultramarin.

Die Darstellung des künstlichen Ultramarins ist im Jahre 1822 von Christian Gmelin entdeckt worden. In grösseren Quantitäten wurde dieser Farbstoff erst von Guimet im Jahre 1828 dargestellt.

Im Handel befinden sich verschiedene Sorten von Ultramarin, welche ihrer Darstellungsweise nach in kieselarmes und in kieselreiches Ultramarin zerfallen. Das kieselarme Ultramarin kennzeichnet sich durch die leichte Zersetzung, welche es durch Alaunlösung erleidet, wogegen das kieselreiche der Einwirkung des Alauns besser widersteht und in Folge dessen besonders in der Papierfabrikation und Kattundruckerei Verwendung findet.

Das kieselarme Ultramarin wird erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von reinem Thon, Natriumsulfat und Kohle, oder einer Mischung aus Thon, Natriumcarbonat, Kohle und Schwefel. An Stelle der Kohle finden zuweilen auch andere Reductionsmittel, namentlich Colophonium und ähnliche Harze, Verwendung. Das hierbei entstehende Product besitzt zunächst eine weisse Farbe, die jedoch alsbald in Grün übergeht: Ultramaringrün, welches ebenfalls als Farbe Verwendung findet.

Um das Ultramaringrün in Ultramarinblau zu verwandeln, wird dasselbe mit Schwefel unter Zutritt der Luft schwach geglüht (Blaubrennen des Ultramarins).

Behufs Darstellung von kieselreichem Ultramarin erhält der dazu verwendete Thon einen Zusatz von Kieselerde. Meist erhitzt man ein inniges

Gemenge von Thon, Quarzsand oder Infusorienerde, Soda, Schwefel und Colophonium, wobei sogleich ein blaues Product erzielt wird, welches gewöhnlich einen Stich ins Röthliche zeigt.

Die chemische Constitution des Ultramarins ist bisher nicht genau bekannt. Als wesentliche Bestandtheile enthält dasselbe Natrium-Aluminiumsilicat neben Schwefelnatrium und Natriumpolysulfid. Uebergiesst man daher das Ultramarin mit einer Mineralsäure, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure und fein vertheilter Schwefel ab, während Schwefelwasserstoff entweicht. Gegen Alkalien zeigt das Ultramarin eine grössere Beständigkeit und findet es in Folge dessen häufig da Verwendung, wo andere blaue Farbstoffe, z. B. Berlinerblau, hierdurch eine Veränderung erleiden.

In der neueren Zeit hat man ausser grünem und blauem Ultramarin auch rothes und violettes Ultramarin durch Abänderung der Fabrikationsmethode dargestellt.

Porcellan- und Thonwaaren.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, findet der Thon je nach dem Grade seiner Reinheit eine verschiedenartige Verwendung. Die aus demselben gefertigten Gegenstände bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen der Thonwaaren. Nach der inneren Beschaffenheit der gebrannten Masse — des Scherbens — lassen sich dieselben in zwei Arten eintheilen, nämlich in dichte Thonwaaren, d. h. Waaren, welche auf dem Bruche glasartig, durchscheinend, daher nicht porös und undurchdringlich für Flüssigkeiten sind, und in poröse Thonwaaren, d. h. Waaren, welche auf dem Bruche nicht verglast, sondern vollkommen undurchsichtig, mehr oder minder erdig und zerreiblich sind, daher Wasser einsaugen und an der Zunge haften. Zu den dichten Thonwaaren gehört das Porcellan und das Steinzeug, zu den porösen Thonwaaren die Fayence oder das sogenannte Steingut, die gewöhnlichen Töpferwaaren, die Terracotten, die Ziegelsteine etc.

Porcellan. Als Hauptmaterial für die Herstellung des Porcellans dient, wie bereits oben erwähnt, der Kaolin im fein vertheilten und geschlämmten Zustande. Da jedoch der Kaolin an und für sich unschmelzbar ist, so liefern die ohne weitere Zusätze daraus geformten Gegenstände beim Glühen nur eine erdige, undurchsichtige, poröse Masse. Es ist daher zur Herstellung von Porcellan, dem Hauptrepräsentanten der dichten Thonwaaren, erforderlich, dass dem reinen Kaolin oder der reinen Porcellanerde Substanzen zugemischt werden, welche den daraus geformten Gegenständen nach dem Glühen — Brennen — eine harte, durchscheinende, verglaste Beschaffenheit ertheilen. Solche Substanzen, welche der Porcellanerde zu diesem Behufe in grösserer oder kleinerer Menge zugesetzt werden, sind fein vertheilter Feldspath, Quarz, zuweilen auch Kreide und Gyps.

Um dem Porcellan eine noch grössere Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit zu verleihen, überzieht man die Oberfläche der daraus geformten Gegen-

stände noch mit einer dünnen, glasartigen Schicht: einer Glasur. Zu diesem Zwecke taucht man die schwach gebrannten, noch mehr oder minder porösen Porcellangegenstände in Wasser, worin Kaolin und Feldspathpulver auf das Feinste suspendirt sind. Auf diese Weise bedeckt sich die Oberfläche mit einer gleichmässigen Schicht von Kaolin und Feldspathpulver, welche bei der Hitze des Porcellanofens zu einer glasartigen Masse schmilzt und so die betreffenden Gegenstände mit einer Glasur: Feldspathglasur, überzieht.

Das ächte Porcellan bildet eine rein weisse, harte, klingende, durchscheinende Masse von weissem, muschligem und feinkörnigem Bruche. Dasselbe wird von Säuren fast gar nicht, von Alkalien nur sehr wenig angegriffen und eignet sich daher besonders zur Herstellung chemischer Utensilien und Geräthe.

Dem ächten Porcellan in seinem Aeusseren sehr ähnlich ist das weiche Porcellan oder das französische Fritteporcellan. Dasselbe bildet eine aus unvollständig geschmolzenem Kalium-Aluminiumsilicat bestehende, mehr glasähnliche Masse mit bleihaltiger, leicht schmelzbarer, dem Krystallglase ähnlicher Glasur. Das Fritteporcellan schliesst sich somit der Zusammensetzung nach mehr den Glaswaaren als den Thonwaaren an. Zur Herstellung desselben dient ein Gemisch aus sogenannter Fritte (ein Kieselsäure, Thonerde und Alkalien enthaltender Glassatz), Mergel und Kreide.

Dem ächten Porcellan ist in der allgemeinen Beschaffenheit und auch in der Zusammensetzung ähnlich das englische Fritteporcellan. Die dazu benutzte Masse besteht aus einem Gemenge von Porcellanthon von Cornwallis (Cornishstone), Knochenasche oder Phosphorit und Feuerstein. Die Glasur desselben ist meist bleihaltig. Das englische Fritteporcellan besitzt eine geringere Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit als das ächte Porcellan.

Steinzeug. Das feine Steinzeug schliesst sich unmittelbar in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften an das ächte Porcellan an, da die Masse desselben ebenfalls dicht, verglast, gleichartig und undurchlässig für Wasser ist. Wie schon erwähnt, unterscheidet sich dasselbe besonders von dem ächten Porcellan dadurch, dass es gar nicht oder doch nur an den Kanten durchscheinend ist. Zur Herstellung des feinen Steinzeuges dient feuerfester Thon, gemengt mit Kaolin, Feuerstein und zuweilen auch Feldspath. Die Glasur desselben ist meist eine bleihaltige. Zu dem feinen Steinzeuge zählt auch das nach seinem Entdecker benannte unglasirte Wedgewood, ferner das sogenannte Basaltgut, Biscuitgut, Jaspisgut etc. Das feinere Steinzeug dient wegen seines, durch geringere Herstellungskosten bedingten billigeren Preises häufig als Ersatz des ächten Porcellans. Zur Herstellung von Kochgeschirren ist das feine Steinzeug jedoch nur wenig geeignet, da es dem Temperaturwechsel nur wenig widersteht.

Zur Herstellung des gewöhnlichen Steinzeuges dient der sogenannte plastische Thon, welcher die Eigenschaft besitzt, bei starker Hitze zu einer verglasten, dichten, harten Masse mit etwas glänzendem Bruche zusammenzusintern, ohne dabei zu schmelzen. Die gewöhnlichen Steinzeugwaaren erhalten entweder keine oder doch nur eine Salzglasur (s. unten). Die graue oder bläuliche, bisweilen gelbrothe bis braune Farbe derselben rührt nicht von künstlichen Zusätzen her, sondern von der Farbe des Thones, welcher zur Herstellung verwendet wurde.

Wegen seiner Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten und der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Salze etc. findet das gemeine Steinzeug eine ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Herstellung von Säureflaschen, Bombonnes, Mineralwasserkrügen, Wasserleitungsröhren, chemischen und pharmaceutischen Geräthen etc. Zu Kochgeschirren ist dasselbe weniger geeignet.

Fayence. Die Fayence oder das sogenannte Steingut zählt, wie bereits erwähnt, zu den porösen Thonwaaren. Man unterscheidet feine Fayence oder Halbporcellan und gewöhnliche oder ordinäre Fayence. Zur Herstellung der ersteren dient weisser plastischer Thon, gemengt mit Quarz und Feuerstein, zur Herstellung der letzteren findet ein Gemenge aus Töpferthon und plastischem Thon Verwendung. Die Glasur der feinen Fayence ist eine durchsichtige, bleihaltige, die der gewöhnlichen meist eine undurchsichtige, zinnoxydhaltige — Emailglasur (Ofenkacheln, Majolica etc.). Der Zweck der Fayence ist, aus geringwerthigerem Materiale mit Hülfe einer geeigneten Glasur eine dem Porcellan im Aeusseren, namentlich im Glanz und in der Farbe ähnliche Masse zu erzeugen.

Töpferwaaren, irdenes Geschirr. Zur Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaaren dient ein mehr oder minder verunreinigter Thon, der sogenannte Töpferthon. Die daraus gefertigten Gegenstände sind durch Eisenoxyd gelb, röthlich oder braun gefärbt und stets glasirt. Das Glasiren der Töpferwaaren geschieht entweder durch Auftragen einer leicht schmelzbaren Bleiglasur (Bleiglätte oder Bleiglanz, gemengt mit Thon) und nachheriges Brennen, oder einfach durch Einbringen von Kochsalz in den Ofen, worin die zu glasirenden, glühenden Gegenstände sich befinden — Kochsalzglasur. Durch die Hitze des Ofens wird das Kochsalz verflüchtigt und kommt so sein Dampf mit der Oberfläche der glühenden Thonwaaren in Berührung. Hierbei findet unter Mitwirkung der aus dem Brennmateriale entwickelten Wasserdämpfe eine Zersetzung des Chlornatriums statt, in Folge deren Salzsäure gebildet wird, die sich verflüchtigt, und Natriumsilicat entsteht, welches die Thonwaaren als glänzende Schicht überzieht. Das Töpfergeschirr widersteht dem Temperaturwechsel ziemlich gut, dasselbe ist daher zur Herstellung von Kochgeschirren geeignet, namentlich da es vermöge seiner Glasur undurchdringlich für Flüssigkeiten ist.

Bleiglasuren. Ist bei der Herstellung der Bleiglasuren das Bleioxyd oder der Bleiglanz in dem richtigen Verhältnisse zu der Kieselsäure des Thones angewendet und das Auftragen und Einbrennen derselben sorgfältig und bei hinreichend hoher Temperatur ausgeführt worden, so ist der Gebrauch derartiger Geschirre zur Bereitung und Aufbewahrung von Speisen ungefährlich, da eine derartige Bleiglasur, welche in diesem Falle alles Blei als unlösliches Bleisilicat enthält, von den in den Haushaltungen vorkommenden organischen Säuren und Salzen nicht angegriffen wird. Häufig werden jedoch die zur Herstellung einer unschädlichen Bleiglasur erforderlichen Bedingungen von den Töpfern und Thonwaarenfabrikanten nicht innegehalten und das Blei beim Brennen nicht vollständig in Bleisilicat verwandelt, in Folge dessen kommen Geschirre in den Handel, deren Glasur der Einwirkung der salzigen, sauren und fetten Bestandtheile der Speisen nicht widersteht und an dieselben Blei abgiebt.

Die Erkennung einer Bleiglasur überhaupt geschieht durch Salpetersäure in der auf S. 645 beschriebenen Weise. Der Nachweis der Schädlichkeit einer Bleiglasur ist durch Eindampfen einer Lösung von Kochsalz und verdünnter Essigsäure in dem zu prüfenden, zuvor gut gereinigten Geschirre, wie S. 645 erörtert ist, zu führen.

Die hessischen Tiegel werden aus einem in Gross-Almerode in Hessen gegrabenen Thone gefertigt, welcher im Durchschnitt 71 Thle. Kieselerde, 25 Thle. Thonerde und 4 Thle. Eisenoxyd enthält. Diesem Thone fügt man noch $^1/_3$ bis $^1/_2$ seines Gewichtes Quarzsand zu. Die hessischen Tiegel zeichnen sich durch grosse Feuerbeständigkeit aus und sind daher zu vielen chemischen

Operationen sehr geeignet. Wegen ihrer Porosität und wegen ihrer rauhen Oberfläche sind sie jedoch für gewisse Schmelzarbeiten, wie z. B. zum Schmelzen edler Metalle, nicht anwendbar. Für letztere Zwecke benutzt man daher die glatten Chamottetiegel, welche aus kiesel- und thonerdereichem Thone bestehen, der mit schon gebranntem feuerfestem Thone (Chamotte), Quarzsand und ähnlichem Materiale versetzt ist. Aus gleichem Materiale wie die Chamottetiegel werden auch die feuerfesten Steine oder Chamottesteine, die feuerfesten Retorten und die feuerfesten Röhren oder Chamotteröhren hergestellt.

Die sogenannten Passauer oder Ypser Tiegel (s. S. 411) bestehen aus einem Gemenge von feuerfestem Thone und Graphit. Die englischen Tiegel oder Stourbridgetiegel werden aus einem Gemenge von 2 Thln. feuerfestem Thon und 1 Thl. Coaks gefertigt.

Schwefelaluminium: Al^2S^3, entsteht als eine leicht zersetzbare, hellgelbe, glasige Masse beim Erhitzen von Aluminiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe.

Vergleichende Uebersicht der wichtigsten Verbindungen der Eisengruppe.

Fe	Mn	Cr	Al
$FeCl^2(+4H^2O)$ Eisenchlorür	$MnCl^2$ $(+4H^2O)$ Manganchlorür	$CrCl^2$ Chromchlorür	—
$Fe^2Cl^6(+12H^2O)$ Eisenchlorid	—	$Cr^2Cl^6(+12H^2O)$ Chromchlorid	$Al^2Cl^6(+12H^2O)$ Aluminiumchlorid
FeO Eisenoxydul	MnO Manganoxydul	CrO Chromoxydul	—
$Fe(OH)^2$ Eisenhydroxydul	$Mn(OH)^2$ Manganhydroxydul	$Cr(OH)^2$ Chromhydroxydul	—
Fe^2O^3 Eisenoxyd	Mn^2O^3 Manganoxyd	Cr^2O^3 Chromoxyd	Al^2O^3 Aluminiumoxyd
$Fe^2(OH)^6$ Eisenhydroxyd	$Mn^2(OH)^6$ Manganhydroxyd	$Cr^2(OH)^6$ Chromhydroxyd	$Al^2(OH)^6$ Aluminium-hydroxyd
Fe^3O^4 Eisenoxyduloxyd	Mn^3O^4 Manganoxyduloxyd	Cr^3O^4 Chromoxyduloxyd	—
—	MnO^2 Mangansuperoxyd	CrO^2 Chromsuperoxyd	—
—	—	CrO^3 Chromsäure-anhydrid	—

Fe	Mn	Cr	Al
H^2FeO^4 *) Eisensäure	H^2MnO^4 *) Mangansäure	H^2CrO^4 *) Chromsäure	—
—	—	$H^2Cr^2O^7$ *) Dichromsäure	—
—	Mn^2O^7 Uebermangansäure-anhydrid	Cr^2O^7 Ueberchromsäure-anhydrid	—
—	$H^2Mn^2O^8$ *) Uebermangansäure	—	—
FeS Einfach-Schwefel-eisen	MnS Einfach-Schwefel-mangan	CrS Einfach-Schwefel-Chrom	—
FeS^2 Zweifach-Schwefel-eisen	MnS^2 Zweifach-Schwefel-mangan	—	—
Fe^2S^3 Anderthalb-Schwe-feleisen	—	Cr^2S^3 Anderthalb-Schwe-felchrom	Al^2S^3 Anderthalb-Schwe-felaluminium
$FeSO^4 + 7H^2O$ Eisenoxydul-sulfat	$MnSO^4$ $(+ 7, 5, 4H^2O)$ Manganoxydul-sulfat	$CrSO^4 + 7H^2O$ Chromoxydul-sulfat	—
$(+ 9H^2O)$ Eisenoxydsulfat	$Mn^2(SO^4)^3$ Manganoxydsulfat	$Cr^2(SO^4)^3(+ 18H^2O)$ Chromoxydsulfat	$Al^2(SO^4)^3 (+ 18H^2O)$ Aluminiumoxyd-sulfat
$Fe^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Eisenalaun	$Mn^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Manganalaun	$Cr^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Chromalaun	$Al^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Gewöhnlicher Alaun

$(\overset{I}{M} = K, Na, NH^4, Rb, Cs.)$

*) Nur in Salzen, bezüglich nur in Lösung bekannt.

Gruppe des Galliums und Indiums.

Den Elementen der Eisengruppe und unter diesen besonders dem Aluminium gleichen in ihrem chemischen Verhalten die beiden seltenen Elemente, das Gallium: Ga und das Indium: In. In ihren Verbindungen treten dieselben dreiwerthig auf, jedoch dürften auch sie vielleicht, entsprechend dem Aluminium, als vierwerthig zu betrachten sein.

Gallium, Ga.

Atomgewicht: 70.

Das im Jahre 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckte und zu Ehren Frankreichs benannte Element Gallium reiht sich eng dem Aluminium an.

Das Gallium findet sich als ein Begleiter des Zinks in der Zinkblende und den daraus gewonnenen Producten. Besonders reich daran ist die schwarze Blende von Bensberg (Rheinland), etwas weniger reich die gelbe, durchsichtige Blende von Asturien und die braune Blende von Pierrefitte.

Der Galliumgehalt der Blende von Bensberg beträgt etwa 16 mg im Kilogramm.

Das Gallium ist ein grauweisses, schön glänzendes Metall, welches an der Luft und auch in siedendem Wasser seinen Glanz bewahrt. Im geschmolzenen Zustande besitzt es eine silberweisse Farbe, berührt man es aber mit einer Spur des festen Metalles, so beobachtet man zunächst die Bildung eines Fleckes, welcher sich schnell über die ganze Oberfläche ausdehnt. Die Erscheinung beruht auf der Bildung von festem Metall, welches, indem es krystallisirt, eine bläuliche Farbe und einen verminderten Glanz annimmt.

Das Gallium schmilzt bei der Wärme der Hand, indem als Schmelzpunkt im Mittel 30,15 gefunden wurde. Ist das Gallium geschmolzen, so zeigt es leicht die Erscheinung der Ueberschmelzung, indem es, selbst wenn die Temperatur bis auf 0^0 herabsinkt, noch flüssig bleibt. Es erstarrt jedoch sofort, wenn es mit etwas festem Gallium in Berührung kommt.

Das Gallium krystallisirt in Octaëdern. Das specifische Gewicht beträgt bei 23^0 5,935.

Im reinen Sauerstoffe erleidet das Gallium, selbst bei 260^0, nur eine unbedeutende Oxydation. Salzsäure löst das Metall schon in der Kälte, schneller in der Wärme, unter Entwickelung von Wasserstoff. Salpetersäure greift das Gallium in der Kälte kaum an, in der Wärme löst sie dasselbe langsam auf. Auch in Kalilauge ist das Gallium unter Wasserstoffentwickelung löslich.

Im Spectrum zeigt das Gallium zwei charakteristische violette Linien.

In Ammoniak ist das Galliumhydroxyd leichter löslich als das Aluminiumhydroxyd. Aehnlich verhält sich Ammoniumcarbonat. Kaustische Alkalien fällen

zunächst die Galliumsalze, lösen jedoch den Niederschlag in einem Ueberschusse leicht wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen der reinen Galliumsalze, selbst bei Gegenwart von Ammoniumacetat, nicht gefällt, ebenso scheidet Schwefelammonium aus den Lösungen der reinen Galliumsalze Nichts ab. Sind die Galliumsalze jedoch zinkhaltig, so scheidet sich das Gallium zum Theil mit dem Zink aus. Ferrocyankalium erzeugt in salzsaurer Lösung einen Niederschlag, dessen Unlöslichkeit durch Zusatz von concentrirter Salzsäure noch erhöht wird.

Die Galliumsalze sind, soweit sie bisher untersucht sind, farblos. In ihrer Zusammensetzung schliessen sich dieselben eng an das Aluminium an, z. B. Galliumchlorid: Ga^2Cl^6, Galliumoxyd: Ga^2O^3, Galliumsulfat: $Ga^2(SO^4)^3$, Galliumammoniumalaun: $Ga^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$.

Indium, In.

Atomgewicht 113,4, dreiwerthig.

Auch das Indium, welches im Jahre 1863 von **Reich** und **Richter** mittelst der Spectralanalyse entdeckt wurde, gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Aluminium.

Das Indium findet sich in kleiner Menge in einigen Zinkblenden und den daraus gewonnenen Producten. Am indiumreichsten ist die Freiberger Zinkblende, welche davon etwa 0,1 Proc. enthält. Auch in dem Wolfram von Zinnwald sind kleine Mengen von Indium enthalten.

Das Indium ist ein silberweisses, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall vom specifischen Gewicht 7,42. Das Metall schmilzt bei 176°. An der Luft und selbst in kochendem Wasser behält das Indium seinen Glanz. Beim Glühen an der Luft verbrennt das Metall mit violettblauer Flamme unter Entwickelung eines bräunlichen, sich zu einem gelben Beschlage verdichtenden Rauches. Von verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Indium nur langsam gelöst, leicht aber von Salpetersäure.

Die Indiumsalze sind meist farblos und meist nur schwierig krystallisirbar. Sowohl die löslichen Verbindungen des Indiums, als auch die unlöslichen, letztere nach dem Befeuchten mit Salzsäure, färben die nicht leuchtende Flamme schön blau, wenn sie am Platindrahte in dieselbe eingeführt werden. Das Spectrum der Indiumflamme ist durch eine intensiv indigblaue und eine weniger intensive violette Linie ausgezeichnet (s. Spectraltafel). Dieses Verhalten führte zur Entdeckung und Benennung dieses Elementes. Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Indiumsalzlösungen weisses, schleimiges Indiumhydroxyd: $In^2(OH)^6$, ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Eine derartige Lösung von Indiumhydroxyd trübt sich jedoch allmälig und scheidet beim Kochen alles Indiumhydroxyd wieder ab. In Ammoniakflüssigkeit ist das Indiumhydroxyd unlöslich.

Schwefelwasserstoff fällt das Indium aus schwach saurer, verdünnter Lösung nur theilweise in Gestalt von gelbem Schwefelindium: In^2S^3, vollständig dagegen in neutraler oder in essigsaurer Lösung. Schwefelammonium erzeugt in den Indiumsalzlösungen einen weissen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse des Fällungsmittels beim Erwärmen löslich ist, sich beim Erkalten aber wieder abscheidet. Bezüglich der Zusammensetzung und Bereitungsweise haben die Salze des Indiums grosse Aehnlichkeit mit denen des Aluminiums, z. B. Indiumchlorid: In^2Cl^6, Indiumoxyd: In^2O^3, Indiumhydroxyd: $In^2(OH)^6$, Indiumsulfat: $In^2(SO^4)^3$, Indiumammoniumalaun: $In^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$.

Gruppe der Cerit- oder Gadolinitmetalle.

Die Gruppe der Cerit- oder Gadolinitmetalle umfasst fünf seltene, meist gemeinsam vorkommende Elemente, das Yttrium: Y, das Erbium: Er, das Cer: Ce, das Lanthan: La und das Didym: Di. Diese Elemente sind in ihren Verbindungen als dreiwerthig, vielleicht, entsprechend dem Aluminium (vergl. S. 701), auch als vierwerthig zu betrachten.

Yttrium, Y. Erbium, Er.

Atomgewicht Y: 89,6; Er: 166. Drei- (vier-) werthig.

Das Yttrium ist im Jahre 1794 von Gadolin in einem nach ihm benannten Minerale, dem Gadolinit von Ytterby in Schweden entdeckt worden. Im Jahre 1843 führte jedoch Mosander den Nachweis, dass das Yttrium stets von den Verbindungen zweier anderen Elemente, des Erbiums und des Terbiums, begleitet sei. Spätere Untersuchungen von Bahr und Bunsen (1866) ergaben, dass das Terbium nicht existire, sondern nur ein Gemisch aus Yttrium und Erbium sei.

Nachdem auf diese Weise das Terbium wieder aus der Zahl der einfachen Stoffe gestrichen war, ist von Delafontaine und Marignac in der neueren Zeit (1878) von Neuem der Versuch gemacht worden, dasselbe der Zahl der Grundstoffe einzufügen. Delafontaine glaubt das Terbium (Tr: Atomgewicht 148,5) neben zwei anderen neuen Elementen, dem Philippium: Pp, und dem Decipium: Dp, im Samarskit von Nordcarolina aufgefunden zu haben, während Marignac die Existenz des Terbiums neben einem weiteren neuen Elemente, dem Ytterbium: Yb (Atomgewicht 172,6), im Gadolinit von Ytterby darzuthun suchte. Da jedoch, wie bereits erwähnt, Bahr und Bunsen, ferner Cleve und Hoglund und in der jüngsten Zeit Cleve allein in einem grösseren Quantum Gadolinit keinen Gehalt an Terbium constatiren konnten, so dürfte die Existenz dieses Elementes noch als eine zweifelhafte zu bezeichnen sein.

Das Yttrium und das Erbium finden sich gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien vor, so z. B. als kieselsaure Salze im Gadolinit und im Orthit; als tantal- und niobsaure Salze im Ytterotantalit; im Samarskit, im Aeschynit, im Euxenit, im Fergusonit, als phosphorsaure Salze im Xenotim oder Ytterspath. Die Elemente selbst sind bisher im reinen Zustande nicht isolirt worden.

Die Salze des Yttriums sind ungefärbt, die des Erbiums besitzen meist eine rosenrothe Farbe. Während ferner die Yttriumsalze ein continuirliches Spectrum, ohne dunkle Streifen, liefern, wenn man einen Lichtstrahl durch ihre Lösung hindurchfallen lässt, zeigen die Erbiumsalze unter dem gleichen Verhältnisse charakteristische dunkle Absorptionsstreifen.

Durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen der Yttrium- und Erbiumsalze nicht gefällt. Schwefelammonium scheidet aus denselben weisses Hydroxyd aus. Die gleiche Abscheidung bewirken Kalilauge, Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit.

Nach Lawrence Smith soll sich im Samarskit von Nordcarolina noch ein weiteres neues Element, das Mosandrum vorfinden, ebenso enthält auch der Gadolinit und Euxenit nach den Angaben von Nilson noch einen neuen Grundstoff, das Scandium: Sc. Das Atomgewicht des letzteren Elementes beträgt 43,97. Dem Scandiumoxyd kommt die Formel Sc^2O^3 zu. Weisses, unschmelzbares Pulver.

Cer, Ce. Lanthan, La. Didym, Di.

Atomgewicht: Ce: 140,2; La: 138,5; Di: 142,2. Drei- (vier-) werthig.

Im Jahre 1839 wurde durch die Untersuchungen von Mosander dargethan, dass das von Klaproth in Berlin und von Berzelius in Stockholm gleichzeitig im Jahre 1803 in dem Cerit entdeckte Ceroxyd — von Klaproth Ochroiterde genannt — keine einheitliche Substanz ist, sondern dass dasselbe die Oxyde dreier verschiedener Elemente, des Cers, des Lanthans und des Didyms enthält.

Die drei Elemente, das Cer, das Lanthan und das Didym finden sich stets gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien. Sie kommen vor als Silicate im Cerit; als Phosphate im Monazit und im Turnerit; als Fluorverbindungen im Fluocerit, im Fluocerin und im Hydrofluocerit. Kleine Mengen dieser Elemente finden sich ferner im Samarskit, im Gadolinit, im Euxenit, im Orthit etc.

Die drei Elemente Cer, Lanthan und Didym bilden eisengraue, dichte, stark glänzende, an der Luft leicht anlaufende Metalle, welche an der Luft erhitzt unter lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Kaltes Wasser wird von denselben nur langsam unter Bildung von Hydroxyd zersetzt, schneller vollzieht sich die Zersetzung bei Siedehitze. Verdünnte Säuren lösen die Metalle leicht unter Entwickelung von Wasserstoff auf.

Das specifische Gewicht des Cers beträgt 6,6 bis 6,7, das des Lanthans 6,1 und das des Didyms 6,5.

Die Salze des Cers und Lanthans sind ungefärbt, die des Didyms zeichnen sich durch eine rosenrothe oder violette Farbe aus.

Schwefelwasserstoff verursacht in den Salzlösungen der drei Metalle keine Fällung. Schwefelammonium scheidet die Elemente, ebenso wie Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak als Hydroxyde ab.

Die löslichen Didymsalze zeichnen sich durch scharf charakterisirte, dunkle Absorptionsstreifen im Spectrum aus, wenn man einen Lichtstrahl durch ihre Lösungen hindurchgehen lässt.

Nach Auer von Welsbach lässt sich das Didym in zwei neue Elemente zerlegen, das Praseodym: Pr, vom Atomgewicht 143,6 und das Neodym: Nd, vom Atomgewicht 140,8. Die Verbindungen des ersteren sind lauchgrün, die des letzteren rosa- oder amethystfarben gefärbt.

Im Anschluss an die Elemente der Cerit- und Gadolinitgruppe mögen hier noch einige Grundstoffe erwähnt werden, welche erst in der jüngsten Zeit entdeckt und zum grossen Theil bisher nur sehr unvollständig untersucht sind.

Samarium: Sm, Atomgewicht 150, ist von Lecoq de Boisbaudran entdeckt, von Cleve näher untersucht. Dasselbe kommt vor im Orthit, Cerit, Gadolinit, Samarskit und Keilhauit; es steht in Beziehung zum Didym und Yttrium. Samariumoxyd: Sm^2O^3, bildet ein weisses Pulver. Der Orthit enthält nach Linnemann noch einen anderen neuen Grundstoff, das Austrium.

Thulium: Tm, Atomgewicht 170,7, findet sich nach Cleve im Samarskit, im Euxenit und Gadolinit. In diesen Mineralien soll nach Cleve auch das Holmium: Ho, Atomgewicht 160, enthalten sein.

Norvegium: Ng, Atomgewicht 218,9, findet sich nach Sellef Dahll im norwegischen Kupfernickel und Nickelglanz. Dasselbe hat grosse Aehnlichkeit mit dem Wismuth.

Gruppe des Molybdäns.

Die Gruppe des Molybdäns umfasst drei seltene Elemente, das Molybdän: Mo, das Wolfram: W, und das Uran: U. Dieselben sind als sechswerthig (vielleicht sogar als achtwerthig: MoS^4, UO^4) zu bezeichnen, obschon in einigen ihrer Verbindungen einzelne Valenzen nicht ausgeglichen sind und so eine scheinbar geringere Werthigkeit auftritt. Diese drei Elemente reihen sich durch ihre Sauerstoffverbindungen MO^3 ($M = Mo$, W, U) an das Chrom an, da dieselben den Charakter von Säureanhydriden tragen und daher mit Basen charakteristische Salze liefern.

Molybdän, Mo.

Atomgewicht 95,8, sechswerthig.

Geschichtliches. Die Molybdänsäure ist im Jahre 1778 von Scheele in dem bis dahin mit dem Graphit verwechselten Molybdänglanze entdeckt worden. Das Metall wurde von Hjelm im Jahre 1782 isolirt und mit dem Namen Molybdan, nach dem griechischen Worte μολυβδαινα, bezeichnet. Der Name *Molybdaena* war bereits im Alterthume gebräuchlich und diente zur Bezeichnung verschiedener bleihaltiger Substanzen.

Die Verbindungen des Molybdäns sind besonders von Berzelius untersucht worden.

Vorkommen. Die wichtigsten Vorkommnisse des Molybdäns sind der Molybdänglanz: MoS^2, und das Gelbbleierz: $PbMoO^4$. Seltener findet sich dasselbe als Molybdänocker: MoO^3. Auch in manchen Eisenerzen, sowie in den Eisensauen, welche sich bei der Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer bilden, sind kleine Mengen von Molybdän enthalten.

Das metallische Molybdän wird bereitet durch Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid, von Molybdänsulfid oder von Molybdänchlorid im Wasserstoffstrome zur Rothgluth. Durch heftigeres Glühen der Molybdänoxyde in einem Kohlentiegel resultirt nur kohlenstoffhaltiges Molybdän.

Eigenschaften. Das Molybdän ist ein silberweisses, sehr hartes, im reinen Zustande, wie es scheint, unschmelzbares Metall vom specif. Gewichte 8,6. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Molybdän an der Luft nicht, beim Erhitzen färbt es sich zunächst braun und blau, in Folge der Bildung von Oxyden, allmälig geht es in weisses Molybdänsäureanhydrid: MoO^3, über. Das

Wasser wird vom Molybdän nur bei Rothgluth zersetzt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall nicht an; concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser lösen dasselbe leicht auf.

Mit Chlor verbindet sich das Molybdän zu Molybdändichlorid: $MoCl^2$, Molybdäntrichlorid: $MoCl^3$, Molybdäntetrachlorid: $MoCl^4$, und zu Molybdänpentachlorid: $MoCl^5$. Letztere Verbindung, welche durch Erhitzen von Molybdän oder Molybdänsulfid: MoS^2, im Chlorstrome gebildet wird, krystallisirt in glänzenden, braunschwarzen Blättchen. Dieselbe dient als Chlorüberträger bei der Chlorirung organischer Körper. Ein Molybdänhexachlorid; $MoCl^6$, ist nicht bekannt.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Molybdän zu folgenden Verbindungen Molybdänmonooxyd: MoO, Molybdändioxyd: MoO^2, Molybdänsesquioxyd: Mo^2O^3, und Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäureanhydrid: MoO^3. Von diesen Sauerstoffverbindungen sind die drei ersten als basische Oxyde, die letzte als ein säurebildendes Oxyd zu bezeichnen. Mit Phosphorsalz liefern alle Oxyde des Molybdäns in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme schön grün gefärbte, mit Borax dagegen braun gefärbte Perlen, die in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme sich nahezu wieder entfärben.

Die wichtigste Sauerstoffverbindung des Molybdäns ist das Molybdänsäureanhydrid: MoO^3. Dasselbe wird erhalten durch schwaches Glühen von Ammoniummolybdat (s. unten). Das Molybdänsäureanhydrid bildet ein weisses, in der Hitze gelbes, in Wasser und in Säuren schwer lösliches Pulver, welches bei Rothgluth schmilzt und bei noch höherer Temperatur in dünnen, glänzenden Blättchen sublimirt. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniakflüssigkeit ist das Molybdänsäureanhydrid, unter Bildung der entsprechenden molybdänsauren Salze: Molybdate, leicht löslich. Aus der concentrirten Lösung eines solchen molybdänsauren Alkalis scheidet Salzsäure ein weisses, krystallinisches Pulver von Molybdänsäure: H^2MoO^4, ab, welches sich im Ueberschusse der Säure wieder auflöst. Aus stark salpetersäurehaltiger Ammoniummolybdatlösung scheiden sich allmälig gelbe, krystallinische Krusten von Molybdänsäurehydrat: $H^2MoO^4 + H^2O$, ab. Fügt man zu dieser sauren Lösung etwas metallisches Zink, so färbt sich die Mischung zunächst blau, dann grün und schliesslich schwarzbraun von gebildeten, niedrigeren Oxydationsstufen des Molybdäns (Mo^5O^7). Auch durch Erwärmen der sauren Molybdänsäurelösung mit etwas Zucker resultirt eine tief blau gefärbte Flüssigkeit. Vermischt man die salzsaure Lösung der Molybdänsäure oder die eines molybdänsauren Salzes mit Schwefelcyankalium, so färbt sich die Flüssigkeit nur gelblich, fügt man derselben alsdann etwas metallisches Zink zu, so tritt eine schön rothe Färbung ein. Durch Aether lässt sich der rothen Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangegelber, an der Luft carminroth werdender Farbe, entziehen.

Schwefelwasserstoff erzeugt in geringer Menge in Molybdänsäurelösung nur eine Blaufärbung, in grösserer Menge dagegen einen braunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelmolybdän: MoS^3. Die über dem braunen Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist in Folge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Abscheidung des Molybdäns als Schwefelmolybdän tritt ein, wenn zu der Molybdänsäurelösung erst Schwefelammonium und dann Salzsäure zugefügt wird. Die Molybdänsäure und ihre Verbindungen kann man selbst in kleinen Quantitäten auch durch folgende Reaction leicht erkennen: Man tupft auf ein muldenförmig gebogenes Platinblech etwas concentrirte Schwefelsäure, bringt in dieselbe eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz, erhitzt bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, lässt alsdann erkalten und haucht schliesslich wiederholt auf das Platin-

blech. Bei Anwesenheit von Molydänsäure färbt sich die Schwefelsäure schön blau. Wolframsäure, Vanadinsäure, Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure zeigen diese Erscheinung nicht (Maschke).

Eine weitere charakteristische Reaction der Molybdänsäure beruht auf der Bildung von phosphomolybdänsaurem Ammonium (s. S. 324 und S. 847).

Die Salze der Molybdänsäure: Molybdate, leiten sich theils von der normalen Molybdänsäure: H^2MoO^4, theils von anhydrischen, im freien Zustande nicht bekannten, Molybdänsäuren, sogenannten Polymolybdänsäuren, ab, welche durch Wasseraustritt aus zwei oder mehreren Molecülen normaler Molybdänsäure, entsprechend der Di-, Tri- und Tetrachromsäure (s. S. 798 u. 802), sowie den Polykieselsäuren (s. S. 440), entstanden gedacht werden können.

Das wichtigste dieser molybdänsauren Salze ist das in der analytischen Chemie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure verwendete Ammoniummolybdat (s. S. 324 und 325).

Ammoniummolybdat: $(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 4H^2O$.

Syn.: *Ammonium molybdaenicum*, molybdänsaures Ammonium.

Darstellung. a) Aus Molybdänglanz: MoS^2. Der mit einem gleichen Volum Sand gemischte, fein gepulverte Molybdänglanz werde in Quantitäten von 100 bis 150 g in einer flachen Eisenschale unter Umrühren so lange erhitzt, bis die Masse gelb geworden ist. Aus dem so gewonnenen Producte werde hierauf mit Ammoniakflüssigkeit das gebildete Molybdänsäureanhydrid ausgezogen, die Lösung mit etwas Schwefelammonium versetzt, um das vorhandene Kupfer zu fällen, hierauf filtrirt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird dann abermals mit Ammoniakflüssigkeit aufgenommen, die erzielte Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

b) Aus Gelbbleierz: $PbMoO^4$. Um Ammoniummolybdat aus Gelbbleierz darzustellen, behandele man das fein gepulverte Erz zunächst mit kalter, verdünnter Salzsäure, um die Beimengungen von Eisen, Zink und Kalk zu entfernen, und zersetze alsdann, nach deren Entfernung, das Erzpulver durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Die Masse werde hierauf zur Trockne eingedampft, der Rückstand zerrieben und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgezogen, wobei Ammoniummolybdat in Lösung geht, während basisches Chlorblei ungelöst zurückbleibt. Nach der Filtration werde schliesslich die auf diese Weise erzielte Lösung zur Krystallisation eingedampft.

c) Aus den Rückständen von der Phosphorsäurebestimmung (vergl. S. 324 und 325). Die sauren Flüssigkeiten (*A*), aus denen die Phosphorsäure durch einen Ueberschuss von Ammoniummolybdatlösung ausgefällt ist, werden in der Wärme mit soviel Natriumphosphat versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer ist alsdann nach dem Absetzen zu sammeln, auszuwaschen, in Ammoniakflüssigkeit zu lösen und aus der klaren Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur (s. S. 324) vollständig auszufällen. Nachdem die Mischung sechs Stunden gestanden hat, filtrire man den aus Ammonium-Magnesiumphosphat bestehenden Niederschlag ab und vereinige das Filtrat mit den entsprechenden ammoniakalischen, bei der Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung resultirenden Flüssigkeiten (*B*). Letztere sind behufs Regeneration des Ammoniummolybdats gesondert von den gleichzeitig resultirenden sauren Lösungen (*A*) aufzubewahren.

Dampft man diese ammoniakalischen Lösungen, welche neben Ammoniummolybdat noch Chlorammonium und Chlormagnesium enthalten, alsdann im

Wasserbade ein, so scheidet sich schon während des Eindampfens, noch mehr beim Erkalten der Flüssigkeit das Ammoniummolybdat in krystallinischen Krusten aus. Dieselben sind zu sammeln, mit wenig Wasser abzuspülen und aus verdünnter Ammoniakflüssigkeit umzukrystalliren.

Nach W. Venator lassen sich die gesammten Molybdänrückstände von den Phosphorsäurebestimmungen in folgender Weise auf Ammoniummolybdat wieder verarbeiten. Man versetze die Flüssigkeit mit Eisenchlorid bis zur braungelben Färbung und mache mit Ammoniak alkalisch. Der hierdurch entstandene, die Phosphorsäure enthaltende Niederschlag werde abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorbaryum ausgefällt. Hierdurch wird die Molybdänsäure und etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsalz gefällt. Der Niederschlag werde mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit einer äquivalenten Menge Ammoniumsulfat unter häufigem Umrühren längere Zeit gekocht. Das in Lösung gehende Ammoniummolybdat ist hierauf durch Krystallisation von dem noch vorhandenen Ammoniumsulfat zu trennen.

Eigenschaften. Das in vorstehender Weise bereitete Ammoniummolybdat bildet grosse, durchsichtige, farblose oder schwach gelbliche, luftbeständige, sechsseitige Prismen. Erhitzt man die Krystalle bei Luftzutritt, so verlieren sie Wasser und Ammoniak, während als Rückstand schliesslich Molybdänsäureanhydrid verbleibt.

Durch Lösen des im Vorstehenden beschriebenen gewöhnlichen Ammoniummolybdats in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Versetzen der Flüssigkeit mit Alkohol wird normales Ammoniummolybdat: $(NH^4)^2MoO^4$, in kleinen, wenig beständigen, monoklinen Prismen gefällt.

Kaliummolybdat: K^2MoO^4, bildet leicht lösliche, kleine Nadeln. Darstellbar durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen MoO^3 und K^2CO^3, und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Vermischt man die Lösung dieses Salzes mit Salzsäure bis zur bleibenden Trübung, so scheiden sich beim Stehen leicht zersetzliche, monokline Krystalle des Salzes $K^6Mo^7O^{24} + 4H^2O$ aus.

Natriummolybdat: $Na^2MoO^4 + 2H^2O$, wird wie das Kaliumsalz dargestellt; kleine, spitze Rhomboëder. Die Verbindung $Na^6Mo^7O^{24} + 22H^2O$, krystallisirt in grossen, monoklinen Säulen beim freiwilligen Verdunsten der Lösung einer berechneten Menge von MoO^3 in Natriumcarbonat.

Calciummolybdat: $CaMoO^4$, und Baryummolybdat: $BaMoO^4$, scheiden sich als weisse, krystallinische Niederschläge ab, beim Vermischen von ammoniakalischer Ammoniummolybdatlösung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum.

Magnesiummolybdat: $MgMoO^4 + 5H^2O$, bildet glänzende Prismen. Darstellbar durch Kochen von MoO^3 mit Magnesiamilch. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man Krystalle der Formel $MgMoO^4 + 7H^2O$, welche isomorph mit Magnesiumsulfat sind.

Bleimolybdat: $PbMoO^4$, findet sich natürlich als Gelbbleierz. Gelbe, orange oder rothe Pyramiden oder Tafeln des quadratischen Systems. Künstlich entsteht es als weisser Niederschlag durch Fällung von Ammoniummolybdat mit Bleinitrat.

Die Molybdänsäure und das Molybdänsäureanhydrid besitzen die Fähigkeit, sich mit anderen Säuren zu complicirten Verbindungen zu vereinigen, die selbst wieder den Charakter von Säuren tragen. Die bekannteste und wichtigste dieser Verbindungen ist die Phosphomolybdänsäure.

Phosphomolybdänsäure: $2H^3PO^4 + 22MoO^3$.
Acidum phosphomolybdaenicum, Phosphor Molybdänsäure.

Das Ammoniumsalz der Phosphomolybdänsäure: $[3(NH^4)^2O + P^2O^5 + 22MoO^3 + 12H^2O]$ nach Rammelsberg, scheidet sich als ein gelber, körnig-krystallinischer, in Wasser und in verdünnten Säuren nahezu unlöslicher Niederschlag ab, wenn man zu einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von Ammoniummolybdat (s. S. 324) Phosphorsäure oder ein lösliches phosphorsaures Salz fügt und die Mischung einige Zeit auf etwa 50° erwärmt. Behufs vollständiger Abscheidung der Phosphorsäure ist es erforderlich, einen Ueberschuss von Ammoniummolybdatlösung anzuwenden.

Kocht man das Ammoniumsalz der Phosphomolybdänsäure mit Königswasser, bis das Ammoniak zersetzt ist, so scheidet sich die Phosphomolybdänsäure beim freiwilligen Verdunsten in gelben, in Wasser leicht löslichen, triklinen Prismen aus: $2H^3PO^4 + 22MoO^3 + 25H^2O$. Aus reinem Wasser krystallisirt die Phosphomolybdänsäure mit einem Gehalte von 50 Mol. Wasser: $2H^3PO^4 + 22MoO^3 + 50H^2O$. Die Phosphomolybdänsäure fällt aus stark sauren Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze gelbe, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche phosphomolybdänsaure Salze. Auch die Lösungen organischer Basen, besonders die der Alkaloide (s. zweiten organischen Theil) erleiden hierdurch eine charakteristische Fällung, wogegen Natrium- und Lithiumsalze nicht niedergeschlagen werden.

Die Lösung der Phosphomolybdänsäure oder gewöhnlich die ihres Natriumsalzes in Salpetersäure dient als Reagens auf Alkaloide. Die Bereitung dieses Reagens geschieht in folgender Weise:

Ein beliebiges, auf etwa 50° bis 60° erwärmtes Quantum Natriumphosphatlösung werde mit soviel von einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von Ammoniummolybdat (s. S. 325) gemischt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen werde der entstandene, körnigkrystallinische Niederschlag abfiltrit, ausgewaschen und in möglichst wenig erwärmter Natriumcarbonatlösung aufgelöst. Letztere Lösung werde hierauf zur Trockne verdunstet und der Rückstand so lange schwach geglüht, als noch eine Entwickelung von Ammoniak stattfindet. Die schliesslich verbleibende Salzmasse ist in der zehnfachen Menge Wassers zu lösen und mit soviel Salpetersäure zu versetzen, dass der anfänglich entstehende Niederschlag wieder verschwindet.

Eine ähnliche Verbindung, wie mit der Phosphorsäure, liefert die Molybdänsäure auch mit der Arsensäure.

Molybdändisulfid: MoS^2, findet sich natürlich als Molybdänglanz oder Wasserblei in blättrigen oder derben, dem Graphit ähnlichen Massen. Künstlich wird es durch Glühen von MoO^3 und Schwefel erhalten. Molybdäntrisulfid: MoS^3, scheidet sich als braunschwarzer Niederschlag aus beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung eines Molybdats. Auch ein Molybdäntetrasulfid: MoS^4, ist als braunes Pulver bekannt.

Wolfram, W.

Atomgewicht 184, sechswerthig.

Geschichtliches. Die Wolframsäure ist im Jahre 1781 von Scheele in dem Tungsteine, einem schon längere Zeit zuvor bekannten Minerale, entdeckt worden. Das Wolframmetall wurde 1783 durch die Brüder d'Elhujar aus

dem als Wolfram bezeichneten Minerale isolirt. Die Verbindungen des Wolframs erforschte besonders Berzelius.

Vorkommen. Das Wolfram findet sich in der Natur besonders als Wolfram oder Wolframit: $(MnFe)WO^4$, und als Tungstein oder Scheelit: $CaWO^4$. In geringerer Menge kommt das Wolfram vor als Wolframocker: WO^3, als Scheelbleierz: $PbWO^4$, als Ferberit oder Reinit: $FeWO^4$, Hübnerit: $MnWO^4$ etc.

Das metallische Wolfram wird durch Reduction des Wolframsäureanhydrids mit Kohle oder mittelst Wasserstoff, bei sehr hoher Temperatur, erhalten. Auch durch Glühen von wolframsaurem Ammonium im Kohlentiegel lässt sich dasselbe bereiten.

Eigenschaften. Das Wolfram bildet sehr harte, spröde, sehr schwer schmelzbare, glänzende, stahlgraue bis zinnweisse, quadratische Blättchen. Das specif. Gewicht desselben beträgt 19,129. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Wolfram an der Luft keine Veränderung, bei Rothglühhitze verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid: WO^3. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Wolfram nicht an, Salpetersäure und Königswasser führen das Metall in Wolframsäureanhydrid über.

Das Wolframmetall wird gegenwärtig im Grossen dargestellt und zur Herstellung von Wolframstahl, welcher sich durch grosse Härte und Zähigkeit auszeichnet, verwendet. Letzterer enthält 8 bis 9 Proc. Wolfram, und 2 bis 3 Proc. Mangan.

Das Wolfram verbindet sich mit Chlor in vier Verhältnissen, Wolframdichlorid: WCl^2, Wolframtetrachlorid: WCl^4, Wolframpentachlorid: WCl^5 und Wolframhexachlorid: WCl^6.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Wolfram in zwei Verhältnissen, nämlich WO^2: Wolframdioxyd und WO^3: Wolframtrioxyd oder Wolframsäureanhydrid.

Das Wolframsäureanhydrid: WO^3, pflegt gewöhnlich aus dem Wolframit oder Wolfram dargestellt zu werden. Zu diesem Behufe schmilzt man das fein gepulverte Erz mit einem gleichen Gewichte wasserfreien Natrium- und Kaliumcarbonats, laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser aus und giesst die filtrirte Lösung in siedend heisse, überschüssige, ziemlich concentrirte Salpetersäure. Der hierbei gebildete gelbe Niederschlag ist zu sammeln, auszuwaschen und nach dem Trocknen zu glühen.

Das Wolframsäureanhydrid bildet ein gelbes, im Gebläsefeuer schmelzbares, nicht flüchtiges Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen sich dunkelorange färbt. Am Lichte färbt sich das Wolframsäureanhydrid grünlich. Im Wasser und in Säuren ist das Wolframsäureanhydrid unlöslich, dagegen wird es von Kali- oder Natronlauge, unter Bildung von wolframsauren Salzen, leicht gelöst. Aus der kalten Lösung der wolframsauren Salze scheidet sich auf Zusatz von Säuren ein weisser, in überschüssiger Säure unlöslicher (Unterschied von der Molybdänsäure) Niederschlag von Wolframsäure aus, welche an der Luft getrocknet der Formel $H^2WO^4 + H^2O$, über Schwefelsäure getrocknet der Formel H^2WO^4, entspricht. Beim Kochen nimmt die ausgeschiedene Wolframsäure eine gelbe Farbe an.

Behandelt man das Wolframsäureanhydrid oder die aus einem wolframsauren Alkali durch eine Säure abgeschiedene Wolframsäure mit Zink und Salzsäure, so entsteht eine intensive Blaufärbung, welche allmälig in Folge der Bildung von Wolframdioxyd: WO^2, in Braun übergeht. Schwefelwasserstoff fällt die saure Lösung der Wolframverbingungen nicht, vermischt man aber die Lösung eines wolframsauren Alkalis mit Schwefelammonium und darauf mit

Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefelwolfram: WS^3, ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

Zinnchlorür bewirkt in der Lösung der wolframsauren Alkalien einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen sich schön blau färbt.

Die Verbindungen des Wolframs ertheilen der Phosphorsalzperle in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme, besonders auf Zusatz von etwas metallischem Zinn, eine tiefblaue Farbe, welche in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrothe Färbung, die jedoch auf Zusatz von etwas metallischem Zinn ebenfalls in Blau übergeht. Die Boraxperle erleidet durch die Verbindungen des Wolframs in der äusseren Löthrohrflamme keine, in der inneren Löthrohrflamme nur eine gelbe Färbung.

Die wolframsauren Salze: Wolframate, haben ebenso wie die molybdänsauren Salze zum Theil eine sehr complicirte Zusammensetzung. Dieselben leiten sich theilweise von der normalen Wolframsäure: H^2WO^4, theilweise von anhydrischen Wolframsäuren, sogenannten Polywolframsäuren, ab.

Kaliumwolframat: K^2WO^4, entsteht durch Lösen der berechneten Menge WO^3 in Kalilauge. Dünne, weisse Nadeln. Trägt man in die Lösung dieses Salzes so lange WO^3 ein, als es sich löst, so scheiden sich beim Erkalten rhombische Blättchen: $K^{10}W^{12}O^{41} + 11 H^2O$, aus.

Natriumwolframat: $Na^2WO^4 + 2H^2O$, wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Rhombische, in 4 Thln. Wasser lösliche Täfelchen. Ausser diesem normalen Salze sind noch zahlreiche Natriumpolywolframate bekannt. Die Verbindung $Na^{10}W^{12}O^{41} + 28 H^2O$, das sogenannte Natriumparawolframat, wird technisch durch Schmelzen von Wolframit mit calcinirter Soda, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und annäherendes Neutralisiren der siedend heissen Lösung mit Salzsäure gewonnen. Farblose, trikline Krystalle. Letzteres Salz, sowie andere Natriumpolywolframate dienen in der Färberei, sowie zum Schutze von Geweben gegen Entflammung.

Ammoniumwolframat: $(NH^4)^2WO^4$, ist nicht bekannt. Durch Verdunsten einer Lösung von Wolframsäure in Ammoniak entstehen Nadeln oder Tafeln des Salzes $(NH^4)^6W^7O^{24} + 6 H^2O$.

Calciumwolframat: $CaWO^4$, bildet als Scheelit farblose bis braune tetragonale Pyramiden. Bleiwolframat: $PbWO^4$, kommt natürlich als Scheelbleierz in gelben, grauen, braunen, tetragonalen Pyramiden vor. Künstlich entstehen Calcium- und Bleiwolframat durch Fällung eines Kalk- oder Bleisalzes mit einem Wolframate.

Aehnlich der Molybdänsäure verbindet sich die Wolframsäure auch mit Säuren zu complicirten, den Charakter einer Säure tragenden Verbindungen. Derartige Verbindungen sind z. B. die Kieselwolframsäuren, z. B. $10 WO^3$, SiO^2, $4 H^2O$, und die Phosphowolframsäuren, z. B. $20 WO^3$, P^2O^5, $16 (OH) + xH^2O$.

Eine Lösung der Phosphowolframsäure findet ebenso wie die Phosphomolybdänsäure eine Anwendung als Reagens auf Alkaloide. Zu letzterem Zwecke versetzt man die wässerige Lösung des Natriumwolframats mit etwas officineller Phosphorsäure.

Als Wolframbronzen bezeichnet man sehr beständige Verbindungen von Alkaliwolframaten mit Wolframdioxyd. Dieselben entstehen durch Reduction von Wolframaten durch Wasserstoff, durch Zinn oder durch Einwirkung des galvanischen Stromes bei Glühhitze.

Natriumwolframbronze $Na^2W^3O^9$, bildet goldglänzende Krystalle. Dieselben entstehen beim Schmelzen von Natriumpolywolframat: $2\,Na^2WO^4 + WO^3$ mit Zinn oder durch Glühen dieses Salzes im Wasserstoffstrome. Die hierbei resultirende Masse wird behufs Abscheidung der Natriumwolframbronze mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge ausgekocht. Bei Anwendung von Natriumpolywolframaten, welche noch reicher an WO^3 sind, entstehen unter obigen Bedingungen rothe und blaue Natriumwolframbronzen, bei Anwendung von Kaliumpolywolframaten tief blau gefärbte, kupferglänzende Kaliumwolframbronzen, z. B.: $K^2W^5O^{12}$.

Wolframdisulfid: WS^2, entsteht als schwarzes Pulver durch Glühen von WO^3 im Schwefeldampf.

Wolframtrisulfid: WS^3, ist ein schwarzbrauner, amorpher Körper (vergl. S. 849).

Uran, U.

Atomgewicht 240[1]), sechswerthig.

Geschichtliches. Im Jahre 1789 entdeckte Klaproth in der Pechblende oder dem Uranpecherze ein neues Metall, welches er nach dem von Herschel wenige Jahre vorher entdeckten Planeten Uranus benannte. Der Körper, welcher von Klaproth und den späteren Beobachtern für ein Element gehalten wurde, erwies sich jedoch nach den Untersuchungen von Péligot, der im Jahre 1841 das Element selbst isolirte, nur als Uranoxydul: UO^2.

Vorkommen. Das Uran findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande. Auch seine Verbindungen gehören zu den seltenen Mineralien. Hauptsächlich kommt das Uran als Oxyduloxyd in der Pechblende oder dem Uranpecherze: U^3O^8, vor; seltener findet es sich als Zersetzungsproduct des Uranpecherzes, in Gestalt von schwefelsaurem Salz in dem Uranvitriol oder dem Johannit, von phosphorsaurem Salz in dem Uranit oder dem Uranglimmer, von kohlensaurem Salz in dem Voglit und dem Liebigit.

Eigenschaften. Das durch Einwirkung von Kalium oder von Natrium auf Uranchlorür (UCl^4) abgeschiedene metallische Uran bildet ein grauweisses, eisenähnliches, wenig hämmerbares, hartes, bei Weissgluth schmelzendes Metall vom specif. Gewichte 18,68. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das geschmolzene Uran nur langsam an der Luft, indem es sich erst nach längerer Zeit mit einem stahlblauen Häutchen, welches allmälig schwarz wird, überzieht. Bei Rothgluth erleidet es eine Oxydation, indem es zu schwarzem Oxyduloxyd verbrennt. Das Wasser wird selbst bei Siedehitze von dem Uran nicht zerlegt, verdünnte Säuren lösen es dagegen, unter Entwickelung von Wasserstoff leicht auf.

Das Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- oder Uranoverbindungen und Oxyd- oder Urani- oder Uranylverbindungen. In den Uranoxydul- oder Uranoverbindungen tritt das Uran nur als ein vierwerthiges Element auf, z. B. UO^2 Uranoxydul, UCl^4 Uranchlorür, $U[SO^4]^2$ Uranoxydulsulfat etc., wogegen es in den Oxyd- oder Urani- oder Uranylverbindungen als ein sechswerthiges Element figurirt. Letztere Verbindungen enthalten sämmtlich das zweiwerthige Radical UO^2: Uranyl, z. B. $[UO^2]O$ Uranoxyd, $[UO^2]Cl^2$ Uranylchlorid, $[UO^2]SO^4$ Uranoxydsulfat, $[UO^2](NO^3)^2$ Uranoxydnitrat etc.

Das Uran verbindet sich mit Chlor zu Uranchlorür: UCl^4, Uransesquichlorid: U^2Cl^6, und Uranpentachlorid: UCl^5. Uranchlorür bildet schwarz-

[1]) Nach Zimmermann 239 (O = 15,96) oder 239,6 (O = 16).

grüne, glänzende Octaëder; darstellbar durch Glühen eines Gemenges von UO^3 oder U^3O^8 mit Kohle im Chlorstrome. Uranylchlorid: $[UO^2]Cl^2 + H^2O$, wird in gelben Krystallen erhalten durch Lösen von UO^3 in Salzsäure.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Uran in zwei Verhältnissen, zu Urandioxyd oder Uranoxydul: UO^2 und Urantrioxyd oder Uranoxyd: UO^3. Ausser diesen beiden Oxyden existirt noch eine Verbindung von der Zusammensetzung $Ur^3O^8 = UO^2 + 2UO^3$: Uranoxyduloxyd, welche den Hauptbestandtheil des besonders in Joachimsthal in Böhmen in pechglänzenden Massen vorkommenden Uranpecherzes oder der Pechblende bildet.

Dem Uranoxydul: UO^2, (darstellbar als schwarzes Pulver durch Glühen von UO^3 im Wasserstoffstrome oder mit Kohle) entspricht ein Uranhydroxydul: $U(OH)^4$, welches den Charakter einer schwachen Base besitzt und sich in Folge dessen mit Säuren zu den grün gefärbten Uranoxydul- oder Uranosalzen vereinigt. Dieselben besitzen nur eine geringe Beständigkeit und gehen leicht durch Sauerstoffaufnahme in Uranoxydsalze über.

Die oxydfreien Uranoxydulsalze liefern folgende Reactionen: Kalilauge scheidet hellgrünes Uranhydroxydul $U(OH)^4$, ab, welches bei Luftzutritt in braunschwarzes Uranoxyduloxydhydrat: $U^3O^8 + H^2O$, und schliesslich in gelbes Kaliumuranat: $K^2U^2O^7$, übergeht. Natronlauge und Ammoniak verhalten sich wie Kalilauge; Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat erzeugen weissgrüne Niederschläge. Ferrocyankalium ruft einen gelbgrünen, rasch rothbraun werdenden Niederschlag hervor. Schwefelammonium bewirkt eine hellgrüne, rasch dunkelbraun werdende Fällung.

Dem Uranoxyd: $UO^3 = [UO^2]O$ (darstellbar als rothgelbes Pulver durch Glühen von Uranoxydnitrat) entspricht das Uranhydroxyd oder die sogenannte Uransäure: $[UO^2](OH)^2$ (vgl. S. 853). Letztere Verbindung besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, indem sie mit starken Basen salzartige Verbindungen: Uranate, liefert, als auch den einer Base, indem sie sich mit Säuren zu den Uranoxyd- oder Urani- oder Uranylsalzen vereinigt. Die Ueberuransäure: $UO^4 + 2H^2O$, ist ein gelbliches, hygroskopisches Pulver (s. S. 853).

Die Uranate leiten sich indessen nicht von dem normalen Uranhydroxyde: $[UO^2](OH)^2$, sondern von der anhydrischen Form desselben $H^2U^2O^7 = 2([UO^2](OH)^2) - H^2O$, ab. Ein derartiges Uranat ist z. B. der als Urangelb im Handel befindliche Farbstoff ($Na^2U^2O^7$, Natriumuranat), ebenso das in der Porcellanmalerei unter dem Namen Uranoxydhydrat verwendete Uranoxydammonium (Ammoniumuranat): $(NH^4)^2U^2O^7$. Die Uranate entstehen durch Fällung der wässerigen Uranoxydnitratlösung mit ätzenden Alkalien.

Das Natriumuranat dient zur Herstellung des grünlich-gelben, stark fluorescirenden Uranglases, das Ammoniumuranat dient zur Erzeugung von Schwarz in der Porcellanmalerei.

Der vorherrschende Charakter des Uranhydroxyds ist jedoch der einer Base. Von den Oxydsalzen, welche sich von demselben ableiten, ist das wichtigste das Uranoxydnitrat, welches eine ausgedehnte Verwendung zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure findet (s. S. 325).

Uranoxydnitrat: $[UO^2](NO^3)^2 + 6H^2O$.

Syn.: *Uranum nitricum*, salpetersaures Uranyl, Uraninitrat, salpetersaures Uranoxyd.

Darstellung. Um aus dem Uranpecherze, welches ausser Uraonxyduloxyd noch kleinere oder grössere Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen,

Eisen, Mangan, Zink, Kalk etc. enthält, Uranoxydnitrat darzustellen, löse man das fein gepulverte Erz in Salpetersäure auf, befreie die erzielte Lösung durch Eindampfen möglichst von der überschüssigen Salpetersäure und sättige dieselbe, nach genügender Verdünnung mit Wasser, bei 60° bis 70° mit Schwefelwasserstoff. Nachdem die Flüssigkeit, behufs vollständiger Abscheidung des Arsens, 24 Stunden an einem mässig warmen Orte (30° bis 40°) gestanden hat, filtrire man den entstandenen Niederschlag, welcher das Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen etc. als Schwefelverbindungen enthält, ab und dampfe die klare Lösung auf ein kleines Volum ein. Hierauf werde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, mit etwas Salpetersäure versetzt, um das vorhandene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz überzuführen, und schliesslich mit Ammoniak im geringen Ueberschusse gefällt. Der auf diese Weise erhaltene dunkelgelbe Niederschlag, welcher neben Ammoniumuranat und Eisenhydroxyd nur noch geringe Mengen anderer Verunreinigungen enthält, ist abzufiltriren, auszuwaschen und mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat so lange unter häufigem Umschwenken zu digeriren, bis alles Uran gelöst ist und der verbleibende Rückstand die rein rothbraune Farbe des Eisenhydroxyds angenommen hat. Behufs weiterer Entfernung kleiner Beimengungen von Zink, Mangan etc. werde die gelbe Lösung von dem Eisenniederschlage abfiltrirt und tropfenweise so lange mit Schwefelammonium versetzt, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Da Uran in einer Lösung von Ammoniumcarbonat durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so werden durch letzteres Reagens nur Mangan, Zink und die letzten Spuren von Eisen abgeschieden. Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag werde sogleich abfiltrirt und das Filtrat alsdann so lange in offener Schale gekocht, als noch eine weitere Abscheidung von unlöslichem Uranoxyd-Ammoniumcarbonat stattfindet. Letzteres ist zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, zu trocknen und zu glühen, wobei schliesslich reines Uranoxyduloxyd zurückbleibt, welches durch Auflösen in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung wieder in Uranoxydnitrat übergeführt werden kann.

Um aus dem Uranoxydphosphat, welches bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung gebildet wird (s. S. 325), wieder salpetersaures Salz zu gewinnen, verfährt man nach W. **Heintz** in folgender Weise:

Die Niederschläge von Uranoxydphosphat werden gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man löse sie alsdann in überschüssiger Salpetersäure auf, wäge halb so viel reines Zinn ab, als man von dem Uranoxydphosphat in Arbeit genommen hat, und füge etwa $^9/_{10}$ davon zu jener Lösung hinzu. Man erhitze die Flüssigkeit bis das Zinn verschwunden und in Zinnoxyd, bezüglich in Zinnphosphat umgewandelt ist. Hierauf prüfe man in einer Probe der filtrirten Flüssigkeit, ob der durch Ammoniak in derselben hervorgerufene Niederschlag sich vollständig in Essigsäure löst oder nicht. Sollte noch keine vollständige Lösung eintreten, so füge man noch etwas von dem restirenden Zinn zu der sauren Mischung, und erhitze von Neuem. Diese Operationen setze man fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt, oder bis die ganze Menge des abgewogenen Zinns verbraucht ist.

Der durch den Zusatz von Zinn in der sauren Flüssigkeit gebildete Niederschlag enthält alle Phosphorsäure als Zinnphosphat, dagegen kein Uran oder doch nur sehr kleine Mengen davon. Man verdünne die Lösung mit Wasser, filtrire und wasche den Zinnniederschlag aus. Zur Fällung einer Spur gelösten Zinns leite man nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure Schwefelwasserstoff in die mit Wasser verdünnte Lösung, filtrire nach dem Ab-

setzen des Schwefelzinns nochmals und dampfe das Filtrat zur Krystallisation ein. Man erhält auf diese Weise dann reines Uranoxydnitrat.

Eigenschaften. Das Uranoxydnitrat bildet grünlich-gelbe, fluorescirende, rhombische Prismen, welche leicht in Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zunächst in ihrem Krystallwasser und liefern allmälig ein basisches Salz. Erhitzt man das Uranoxydnitrat so lange gelinde, als noch saure Dämpfe entweichen, so wird Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, gebildet, welches nach dem Ausziehen des gleichzeitig entstehenden basischen Uranoxydnitrats mit Wasser als ein gelbes, amorphes Pulver zurückbleibt. Durch stärkeres Erhitzen geht das Uranoxydnitrat zunächst in rothgelbes Uranoxyd: $[UO^2]O$ und schliesslich in dunkelgrünes Uranoxyduloxyd: U^3O^8, über.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Urnanoxydnitrats ergiebt sich zunächst durch die trockene Beschaffenheit und die gute Ausbildung der Krystalle. Das Salz sei in Wasser, Alkohol und Ammoniumcarbonatlösung (im Ueberschuss) klar löslich. Die wässerige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (fremde Metalle), noch durch Natriumacetat (Uranoxydphosphat) getrübt oder gefällt. Geglüht, gebe das Uranoxydnitrat an Wasser nichts ab.

Uranoxydsulfat: $[UO^2]SO^4 + 3H^2O$, ist nur schwierig krystallisirbar, Uranoxydphosphat: $[UO^2]HPO^4$, und Uranoxydarsenat: $[UO^2]HAsO^4$, sind gelbe Niederschläge. Dieselben entstehen bei der Fällung von Uranoxydnitratlösung mit Natriumphosphat oder -arsenat.

Uranoxydcarbonat ist nur in Doppelsalzen mit Alkalicarbonaten bekannt. Letztere entstehen durch Fällung von Uranoxydnitratlösung mit Carbonaten.

Die Uranoxydsalze zeichnen sich sämmtlich durch eine gelbe Farbe aus, wogegen, wie bereits erwähnt, die Uranoxydulsalze grün gefärbt sind. Die löslichen Uranoxydsalze röthen Lackmuspapier, bräunen dagegen Curcumapapier.

Schwefelwasserstoff verursacht in den Lösungen der Uransalze keine Fällung, wogegen Schwefelammonium ein leicht zersetzbares, braunschwarzes Uranoxysulfid: $[UO^2]S$, abscheidet. Letztere Verbindung setzt sich nur langsam ab und geht bei Luftzutritt leicht in Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, über. In verdünnten Säuren und in Ammoniumcarbonatlösung ist das Uranoxysulfid leicht löslich. Bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat werden daher die Uransalze durch Schwefelammonium nicht gefällt. Bleibt der durch Schwefelammonium erzeugte braunschwarze Niederschlag längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium in Berührung, so wird er krystallinisch und nimmt eine rothe Farbe an. Wasserstoffsuperoxyd fällt gelblich-weisse Ueberuransäure: $UO^4 + 2H^2O$.

Aetzende Alkalien, ebenso Ammoniak, fällen aus den Uranoxydsalzen gelbes Alkaliuranat, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniumcarbonat, sowie saures Kalium- und Natriumcarbonat scheiden gelbes Uranoxyd-Alkalicarbonat ab, welches im Ueberschusse der Fällungsmittel leicht löslich ist, beim Kochen aber wieder abgeschieden wird.

Ferrocyankalium ruft in den Uranoxydsalzen eine tief rothbraune Fällung von Ferrocyanuran hervor. Von Phosphorsalz und von Borax werden die Uranverbindungen in der äusseren, oxydirenden Flamme zu gelben, nach dem Erkalten gelbgrünen, in der inneren, reducirenden Flamme zu grünen Perlen gelöst.

Urandisulfid: US^2, entsteht als schwarzgraues Pulver beim Glühen von Uran im Schwefeldampf. Ueber Uranylsulfid: $[UO^2]S$, siehe oben.

Gruppe des Kupfers.

Die Gruppe des Kupfers umfasst zwei zweiwerthige, in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnliche Elemente, das **Kupfer**: Cu, und das **Quecksilber**: Hg.

Kupfer, Cu.

Atomgewicht 63,2, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Kupfer — *Cuprum* — ist seit den ältesten Zeiten im gediegenen Zustande bekannt und zur Herstellung von Waffen, Werkzeugen und Legirungen verwendet. Die Bezeichnung Kupfer ist von der Insel Cypern, der Hauptbezugsquelle des Alterthums, abgeleitet, indem man das reine Metall als *Aes cyprium*, später einfach *Cyprium* benannte, woraus schliesslich *Cuprum* gebildet wurde.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich in gediegenem Zustande in mächtigen Massen besonders am Lake superior in Nordamerika. Auch in Chile, in Bolivia, in Australien, in Spanien, im Erzgebirge, in Ungarn, im Ural, in Sibirien, sowie noch an verschiedenen anderen Orten ist das Kupfer im metallischen Zustande in grösserer oder geringerer Reinheit gefunden worden. In Verbindung mit Sauerstoff kommt das Kupfer als **Rothkupfererz**: Cu^2O, und als **Schwarzkupfererz**: CuO, vor; in Verbindung mit Schwefel als **Kupferglanz**: Cu^2S, und als **Kupferindig**: CuS. In Verbindung mit anderen Schwefelmetallen tritt das Kupfer im **Kupferkies**: $Cu^2S + Fe^2S^3$, im **Buntkupfererz**: $3Cu^2S + Fe^2S^3$, im **Bournonit**, in den **Fahlerzen** und noch in vielen anderen Mineralien auf. Von den Kupfersalzen, welche sich in der Natur vorfinden, sind die wichtigsten der **Kupferlasur**: $2\,CuCO^3 + Cu(OH)^2$, und der **Malachit**: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Spuren von Kupfer finden sich auch in vielen anderen Erzen, besonders in Eisenerzen, sowie in dem Erdboden überhaupt. In Folge dessen kommt es in Spuren in manchen natürlichen Wässern, im Meerwasser, sowie bisweilen auch im pflanzlichen und thierischen Organismus vor.

Darstellung. Die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers ist je nach der Natur der verwendeten Kupfererze eine sehr verschiedene.

a) Aus oxydischen Erzen. Am einfachsten gestaltet sich die Gewinnungsweise des Kupfers aus den oxydischen Erzen, dem Rothkupfererz, dem Kupferlasur und dem Malachit, indem man diese Erze einfach mit Kohle, zuweilen auch mit Kohle und Zuschlag (leicht schmelzbaren Materialien, wie Quarz, Silicaten, Flussspath etc.) in Schachtöfen zusammenschmilzt. Es resultirt hierbei Schwarzkupfer, welches alsdann noch einer weiteren Reinigung unterworfen wird (s. unten).

Die Kupfermenge, welche aus oxydischen Erzen gewonnen wird, ist im Vergleiche mit den Quantitäten, welche die viel häufiger vorkommenden schwefelhaltigen Erze liefern, verhältnissmässig nur eine geringe.

b) Aus schwefelhaltigen Erzen. Bei Weitem schwieriger und complicirter als aus den oxydischen Erzen ist die Gewinnung des Kupfers aus seinen schwefelhaltigen Mineralien, hauptsächlich dem Kupferkies und dem Kupferschiefer, einem thonartigen, bituminösen Gesteine, welches kleinere und grössere Mengen von Kupferkies, Buntkupfererz und anderen Kupferverbindungen neben Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelsilber etc. enthält.

Letztere Kupfererze werden zunächst geröstet (bei Luftzutritt erhitzt), um dieselben aufzulockern und von Wasser, Schwefel, Arsen und Antimon zum grössten Theile zu befreien. Das in den Erzen vorhandene Schwefeleisen wird hierbei der Hauptmenge nach in Eisenoxyd verwandelt, während das Schwefelkupfer nur sehr unvollständig oxydirt wird. Schmilzt man nach dem Rösten die Masse mit kieselsäurehaltigem Zuschlage und Schlacken von der unten beschriebenen Schwarzkupferarbeit (Schwarzkupferschlacken) in Schachtöfen zusammen, so geht der grösste Theil des Eisens, nicht aber das Kupfer, in die Schlacke hinein. Diese Erscheinung basirt einestheils auf dem Umstande, dass das bei dem Röstprocesse gebildete Kupferoxyd sich mit dem noch unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt:

$$CuO + FeS = CuS + FeO,$$

anderentheils darauf, dass von der Schlacke keine Schwefelmetalle, sondern nur oxydische Verbindungen aufgenommen werden. Bei diesem Schmelzprocesse sammelt sich unter der Schlacke (Rohschlacke) eine schwarze, geschmolzene Masse: der Kupferstein, an, welcher als wesentlichen Bestandtheil Schwefelkupfer neben kleineren oder grösseren Mengen von Schwefeleisen und anderen Körpern enthält. Um diesen Kupferstein, welcher etwa 32 bis 35 Proc. Kupfer enthält, von Schwefel zu befreien und die Menge des darin enthaltenen Kupfers zu vermehren, wird derselbe von Neuem geröstet und abermals in einem Schachtofen mit einem Zusatze von Rohschlacke geschmolzen. Letzterer Process wird als Spur- oder Concentrationsarbeit bezeichnet, die dabei resultirende geschmolzene Kupfermasse pflegt Spur- oder Concentrationsstein genannt zu werden. Der Spur- oder Concentrationsstein enthält etwa 60 bis 65 Proc. Kupfer neben Schwefelverbindungen des Eisens, des Bleis, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und häufig auch des Silbers.

Sind die Spur- oder Concentrationssteine silberhaltig, so werden sie vor der weiteren Verarbeitung davon befreit. Letzteres geschah früher meist nach dem Verfahren von Ziervogel (vergl. Silber). Zu diesem Behufe wird der fein gemahlene Spurstein abermals geröstet und alsdann das hierbei, neben etwas Kupfersulfat, gebildete Silbersulfat mit heissem Wasser extrahirt. Aus der auf diese Weise erzielten Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer abgeschieden. Als Nebenproduct wird aus den entsilberten Lösungen Kupfersulfat gewonnen.

Der nach der Extraction des Silbers verbliebene Rückstand, welcher im Wesentlichen Oxyde des Kupfers und Eisens neben Schwefelkupfer enthält, wird zur weiteren Verarbeitung auf Kupfer getrocknet und nochmals mit Schlacke vom Kupfersteinschmelzen (Rohschlacke) zusammengeschmolzen, wobei das vorhandene Kupferoxyd mit dem Schwefelkupfer unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und metallischem Kupfer in Wechselwirkung tritt:

$$2\,CuO + Cu^2S = 4\,Cu + SO^2.$$

Das auf diese Weise gewonnene Product, welches 90 bis 95 Proc. Metall neben kleinen Mengen von Schwefelkupfer und wenig Eisen, Blei, Zink, Kobalt, Nickel enthält, wird als Roh- oder Schwarzkupfer bezeichnet.

Um das Schwarzkupfer von jenen Beimengungen zu befreien, wird dasselbe in Flammenöfen mittelst eines Gebläses geschmolzen. Hierdurch wird aller Schwefel in Gestalt von Schwefligsäureanhydrid entfernt, während die noch vorhandenen fremden Metalle theils in Oxyde, theils in Silicate (durch die Kieselsäure der Herdmasse) verwandelt werden und so von der Oberfläche des geschmolzenen Metalles leicht entfernt werden können. Bei dieser Operation, welche als das Garmachen des Kupfers bezeichnet wird, nimmt jedoch das geschmolzene Metall etwas Kupferoxydul, gebildet durch theilweise Oxydation desselben, auf. Letzteres pflegt durch Zusatz von etwas Holzkohlenpulver oder durch Umrühren des geschmolzenen Metalles mit einer Stange von frischem Birkenholz entfernt zu werden. Letztere Operation, als deren Endproduct das raffinirte Kupfer oder reines Raffinadekupfer mit einem Gehalt von 99 bis 99,5 Proc. reinem Kupfer resultirt, wird als das Schäumen oder Polen des Kupfers bezeichnet.

Als Rosetten- oder Scheibenkupfer bezeichnet man die dünnen, scheibenförmig erstarrten Metallmassen, welche sich durch Aufspritzen von Wasser auf die Oberfläche des etwas abgekühlten, geschmolzenen Kupfers bilden und von demselben nach und nach abgenommen werden, bis alles geschmolzene Kupfer in Scheiben verwandelt ist.

c) Auf nassem, hydrometallurgischem Wege. Die Methode der Abscheidung des Kupfers aus Lösungen: Cementation, beruht auf der Fällbarkeit desselben durch metallisches Eisen. Derartige, meist Kupfersulfat enthaltende Lösungen kommen theils fertig gebildet als Gruben- oder Cementwässer vor, theils werden dieselben künstlich erzeugt durch Behandeln von kupferarmen oxydirten Erzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auch durch wiederholtes Rösten schwefelhaltiger Kupfererze und Extrahiren des dabei gebildeten Kupfersulfats.

Das gefällte, metallische Kupfer wird je nach seiner Beschaffenheit noch einer verschiedenartigen weiteren Behandlung unterworfen. Die reineren Producte werden gewöhnlich, nach mechanischer Reinigung durch Sieben, Waschen oder Schlämmen, direct auf Raffinadekupfer oder auf Kupfervitriol verarbeitet, die unreineren Cementkupfer dagegen zu Kupferstein oder Schwarzkupfer verschmolzen.

Ueber die Gewinnung des Kupfers auf elektrolytischem Wege siehe unter Silber.

Chemisch reines Kupfer wird erhalten durch Erhitzen von chemisch reinem Kupferoxyd in einem Strome von Kohlenoxydgas und Erkaltenlassen des reducirten Metalles in einem Strome desselben Gases. Auch durch Elektrolyse der

wässerigen Lösung von reinem Kupfervitriol mittelst Platinelektroden lässt sich chemisch reines Kupfer gewinnen.

Um das Kupfer in sehr feiner Vertheilung, in Gestalt eines matten, rothen Pulvers, zu erhalten, erwärmt man reine, salzsäurehaltige Kupfervitriollösung mit reinem metallischem Zink.

Eigenschaften. Das metallische Kupfer ist ein hartes, stark glänzendes, politurfähiges, zähes, sehr dehnbares Metall von eigenthümlich gelbrother Farbe. Das specifische Gewicht desselben beträgt 8,94. Es schmilzt bei einer Temperatur von 1200° bis 1300° (nach J. Violle bei 1054° C.), also schwerer als Silber, leichter als Gold, und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Das flüssige Kupfer besitzt die Fähigkeit, verschiedene Gase zu absorbiren, welche beim Erkalten wieder unter Zischen und Spritzen entweichen — Spratzen des Kupfers. Das natürlich vorkommende, zuweilen auch das hüttenmännisch gewonnene Kupfer, findet sich in Krystallen des regulären Systems (Würfel oder Octaëder). Obschon das Kupfer eine beträchtliche Härte besitzt, so zeichnet es sich doch auch gleichzeitig durch eine grosse Dehnbarkeit aus, vermöge derer es sich zu feinen Blättchen auswalzen und zu dünnem Drahte ausziehen lässt. In dünnen Blättchen lässt es das Licht mit bläulich-grüner Farbe durch. Der Bruch des Metalles ist ein hakiger, nach dem Schmieden jedoch mehr ein sehniger.

An trockener Luft erleidet das metallische Kupfer keine Veränderung; an feuchter Luft bedeckt es sich allmälig mit einer grünen Schicht von Basisch-Kupfercarbonat. Jener Ueberzug: Kupferrost, Patina, welcher fälschlicherweise gewöhnlich als Grünspan bezeichnet wird (der eigentliche Grünspan besteht aus Basisch-Kupferacetat), bildet sich schneller, wenn man das Kupfer mit Wasser befeuchtet. Das Wasser selbst erleidet dabei keine Zersetzung, indem selbst bei Weissgluth kaum eine Zerlegung desselben stattfindet. Wird das Kupfer an der Luft oder im Sauerstoffe erhitzt, so bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, welche beim Hämmern in Blättern abspringt und daher als Kupferhammerschlag bezeichnet wird. Letzterer enthält ausser Kupferoxyd immer noch etwas metallisches Kupfer und etwas Kupferoxydul.

Bei Luftabschluss ist das Kupfer in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslich, wogegen es bei Luftzutritt oder in Berührung mit anderen Metallen, wie z. B. Platin, schon in der Kälte von jenen verdünnten Säuren allmälig gelöst wird. Auch andere schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, Kohlensäure, greifen das Kupfer bei Gegenwart von Luft an. Ebenso wirkt Ammoniak, sowie die Lösung von Chlornatrium und von anderen Salzen bei hinreichendem Luftzutritte corrodirend auf metallisches Kupfer ein.

Heisse concentrirte Schwefelsäure löst das Kupfer unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Kupfersulfat auf:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O.$$

Leichter noch als durch Schwefelsäure wird das Kupfer durch Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Kupfernitrat gelöst:

$$3\,Cu + 8\,HNO^3 = 3\,Cu(NO^3)^2 + 4\,H^2O + 2\,NO.$$

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als ein zweiwerthiges Element auftritt. In den Oxyd- oder Cupriverbindungen ist nur ein Atom des zweiwerthigen Elementes enthalten, wogegen in den Oxydul- oder Cuproverbindungen zwei Atome Kupfer in Gestalt einer zweiwerthigen Gruppe auftreten. In letzterer sind von den vier Affinitätseinheiten der beiden zweiwerthigen Kupferatome zwei durch gegenseitige Sättigung befriedigt. Die Constitution der beiden Reihen von Kupferverbindungen lässt sich daher in nachstehender Weise veranschaulichen:

Oxyd- oder Cupriverbindungen:	Oxydul- oder Cuproverbindungen:
Cu = O	Cu—Cu (beide an O gebunden): $\begin{matrix}Cu\\ \vert\\ Cu\end{matrix}\!>O$
Kupferoxyd	Kupferoxydul
$Cu\begin{matrix}—Cl\\ —Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}Cu—Cl\\ \vert\\ Cu—Cl\end{matrix}$
Kupferchlorid	Kupferchlorür

Die Salze des Kupfers sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen grün oder blau gefärbt. Dieselben wirken als Gifte. In Wasser sind die Kupfersalze nur zum Theil löslich, die darin unlöslichen werden von freien Säuren, von Ammoniakflüssigkeit und von Ammoniumcarbonatlösung gelöst. Die in Wasser löslichen Kupfersalze besitzen saure Reaction und einen unangenehmen, metallischen Geschmack.

Erkennung. Die Verbindungen des Kupfers kennzeichnen sich zunächst durch die intensiv blaue Farbe, mit welcher sie von Ammoniakflüssigkeit und von Ammoniumcarbonatlösung aufgelöst werden. Sie zeigen ferner folgende gemeinsame Merkmale: Schmilzt man eine Kupferverbindung gemengt mit Soda auf Kohle in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme, so bilden sich kupferrothe Metallflitter oder Metallkörner, von denen sich selbst sehr kleine Mengen noch auffinden lassen, wenn man die Schmelze zerreibt und mit Wasser aufweicht.

Die Phosphorsalzperle wird durch Kupferverbindungen in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme schön grün gefärbt. In der inneren, reducirenden Löthrohrflamme wird die Perle allmälig undurchsichtig und nimmt eine rothbraune Farbe an von ausgeschiedenem metallischem Kupfer. Die Ausscheidung von Kupfer wird durch Zusatz von etwas metallischem Zinn gefördert. Fügt man der grün gefärbten Phosphorsalzperle etwas Chlornatrium zu, so erscheint die äussere Löthrohrflamme schön blau gefärbt. Die Boraxperle nimmt durch Zusatz einer Kupferverbindung in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme eine grüne, beim Erkalten blau werdende Färbung an, welche in der

inneren, reducirenden Löthrohrflamme ebenfalls wieder verschwindet, indem die Perle sich braunroth von reducirtem Kupfer färbt.

Die Lösungen der Kupferverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung (Schwefelammonium) als blauschwarzes Kupfersulfid: CuS, gefällt, welches in Salzsäure, in Schwefelkalium und in Schwefelnatrium unlöslich ist. Von Schwefelammonium, besonders von gelbem, wird das Kupfersulfid in kleiner Menge als Kupfersulfid-Schwefelammonium: $2 CuS + (NH^4)^2 S^5$, gelöst. Heisse Salpetersäure löst das Schwefelkupfer als salpetersaures Salz: $Cu(NO^3)^2$; Cyankalium verwandelt es in lösliches, farbloses Kupfercyanid-Cyankalium: $Cu(CN)^2 + 2 KCN$.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Kupfersalze blaues Kupferhydroxyd: $Cu(OH)^2$, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Die Gegenwart von Zucker, Weinsäure und noch verschiedenen anderen organischen Verbindungen verhindert die Fällung. Kocht man den blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd mit überschüssigem Alkali, so geht er unter Wasserabgabe in schwarzes wasserhaltiges Kupferoxyd: $3 CuO + H^2O$, über. Kalium- und Natriumcarbonat scheiden aus den Lösungen der Kupfersalze blaues Basisch-Kupfercarbonat ab. Ammoniakflüssigkeit fällt anfänglich grünlich-blaues basisches Salz, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, selbst bei Anwesenheit von sehr kleinen Kupfermengen, mit intensiv lasurblauer Farbe wieder löst. Ammoniumcarbonatlösung verhält sich ähnlich.

Fügt man zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Kupfersalzes Cyankalium, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von Kupfercyanürcyanid: $Cu^3(CN)^4$, welcher sich in einem Ueberschusse von Cyankalium zu farblosem Kupfercyanid-Cyankalium: $Cu(CN)^2 + 2 KCN$, löst. Aus letzterer Lösung ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar.

Ferrocyankalium fällt aus Kupfersalzlösungen braunrothes Ferrocyankupfer: $Cu^2Fe(CN)^6$, welches unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit ist.

Metallisches Eisen und Zink scheiden das Kupfer aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von freier Salzsäure, als Metall ab.

Handelt es sich um den Nachweis von Kupfer bei Gegenwart von organischen Substanzen — in toxicologischen Fällen —, so wird man die zu prüfende Masse entweder einäschern und den Rückstand mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat extrahiren, oder man wird dieselbe im zerkleinerten Zustande mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiren (siehe S. 350). Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene klare, nicht zu saure Lösung sättige man, nach genügender Verdünnung, mit Schwefelwasserstoffgas, filtrire den nach mehrstündigem Stehen entstandenen Niederschlag ab und wasche ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Hierauf werde der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst, und die erzielte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Bei Anwesenheit von Kupfer hinterbleibt hierbei ein mehr

oder minder blau gefärbter Rückstand von Kupfernitrat, welcher nach dem Aufweichen mit wenig Wasser zum weiteren Nachweise Verwendung findet. Letzterer geschieht am geeignetsten in folgender Weise:

a) In eine kleine Probe der schwach sauren, kupferhaltigen Lösung werde ein blanker Eisendraht eingetaucht. Bei Anwesenheit von Kupfer überzieht sich derselbe nach kürzerer oder längerer Zeit mit einer rothbraunen Schicht von metallischem Kupfer.

b) Eine kleine Menge der zu prüfenden, schwach sauren Flüssigkeit werde in ein Platinschälchen (Tiegeldeckel) gebracht und alsdann in dieselbe ein Körnchen metallisches Zink, welches das Platin berühren muss, gelegt. Die Anwesenheit der kleinsten Kupfermengen macht sich alsdann durch einen rothbraunen Ueberzug bemerkbar, welcher sich allmälig auf dem Platin ablagert.

Zur weiteren Erkennung des Kupfers benutze man das im Vorstehenden erörterte Verhalten gegen Ammoniak- und Ferrocyankaliumlösung.

Um Kupfer in Flüssigkeiten, wie im **Wein**, **Bier**, **Essig** etc. nachzuweisen, dampfe man dieselben mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein und prüfe letzteres direct wie oben unter a) und b) erörtert ist.

Soll Kupfer in consistenteren Untersuchungsobjecten, z. B. in **Extracten**, **Latwergen**, **Früchten**, **Gurken**, **Bohnen**, **Brod** nachgewiesen werden, so verwandele man dieselben zunächst durch Zerkleinern und Anrühren mit Wasser zu einem homogenen, dünnen Breie, füge alsdann etwas Salzsäure und ein Körnchen Kaliumchlorat zu und erwärme, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist. Die auf diese Weise resultirende Masse prüfe man mittelst eines hineingestellten Eisenstabes auf Kupfer, oder man bringe dieselbe in ein Platingefäss und stelle einen Zinkstab hinein. Bei Anwesenheit von Kupfer wird nach kürzerer oder längerer Zeit sich der Eisenstab oder das Platin mit einer rothbraunen Schicht von metallischem Kupfer bekleiden.

Quantitative Bestimmung. Die zweckmässigste Bestimmungsmethode des Kupfers ist die, dass man dasselbe durch Schwefelwasserstoff aus nicht zu stark saurer, ammoniaksalzhaltiger Lösung in Gestalt von Kupfersulfid: CuS, abscheidet, letzteres durch Reduction im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür: Cu^2S, überführt und als solches zur Wägung bringt. Der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag ist wegen der leichten Oxydirbarkeit bei möglichstem Luftabschlusse zu filtriren und mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser auszuwaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlages verbrenne man das Filter und glühe den Niederschlag mit der Asche, nach Zusatz von etwas Schwefelpulver, im Wasserstoffstrome (s. S. 251), lasse das Schwefelkupfer darin erkalten, wäge dasselbe und wiederhole diese Operationen bis zum constanten Gewichte. Der aus Kupfersulfür: Cu^2S, bestehende Rückstand ist nach dem Ansatze:

$$\underset{(158,4)}{Cu^2S} : \underset{(126,4)}{2\,Cu} = \text{gefundene Menge } Cu^2S : x,$$

auf Kupfer zu berechnen.

Weniger genau als vorstehende Bestimmungsmethode ist die Wägung des Kupfers als Kupferoxyd: CuO. Um das Kupfer als Kupferoxyd zu bestimmen, werde die verdünnte Kupferlösung in einer Porcellan- oder besser in einer Silber- oder Platinschale vorsichtig bis zum Kochen erhitzt und alsdann mit reiner, verdünnter Natronlauge in geringem Ueberschusse versetzt. Da der so erhaltene schwarze Niederschlag von wasserhaltigem Kupferoxyd nur schwierig durch Auswaschen von Alkalisalz vollständig befreit werden kann, so ist derselbe nach dem Absetzen und Abfiltriren der klaren Flüssigkeit zunächst

wiederholt mit Wasser auszukochen, erst dann auf das Filter zu bringen und schliesslich noch mit heissem Wasser anhaltend auszuwaschen. Nach dem Trocknen werde der Niederschlag, geschützt vor der Einwirkung reducirender Gase, stark geglüht und als Kupferoxyd: CuO, gewogen.

Ueber die Trennung des Kupfers vom Zink siehe S. 675.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Kupfers sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen, die jedoch sämmtlich mehr oder minder der Einfachheit und Genauigkeit entbehren, an die man bei sonstigen maassanalytischen Methoden gewöhnt ist. In den Hüttenlaboratorien pflegt das Kupfer meist auf elektrolytischem Wege bestimmt zu werden. Die zweckmässigste maassanalytische Methode ist vielleicht die von Volhard, welche auf der Anwendung von titrirter Rhodanammoniumlösung und Zehntel Normal-Silberlösung beruht (s. Silber). Zu diesem Zwecke erhitze man die zu bestimmende Kupferlösung, welche freie Säure, aber nicht im Ueberschuss, enthalten darf, in einem 250 ccm-Kolben zum Kochen, setze schweflige Säure zu, bis die Mischung stark danach riecht und füge unter Umschwenken titrirte Rhodanammoniumlösung im Ueberschuss zu. Letztere bewirkt beim Einfallen zunächst eine dunkelgrüne Färbung, welche jedoch beim Umschwenken, unter Abscheidung von weissem Rhodankupfer, verschwindet. Man lasse von der Rhodanlösung so lange zufliessen, bis an der Einfallsstelle keine Farbenänderung mehr auftritt und füge dann noch einige Cubikcentimeter Rhodanlösung als Ueberschuss zu. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke auf; lasse absetzen, filtrire durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss und verwende von dem Filtrate 50 ccm zur Rücktitration des Rhodanüberschusses mit Zehntel Normal-Silberlösung. Zu diesem Zwecke füge man 1 bis 2 ccm Eisenoxydsalzlösung (bis zur bleibenden Rothfärbung) und setze dann Zehntel Normal-Silberlösung bis zur Entfärbung zu. Aus der hierbei verbrauchten Cubikcentimeterzahl ist der Ueberschuss an angewendeter Rhodanlösung leicht zu berechnen (s. Silber), und kann dann aus der zur Ausfällung des Kupfers wirklich verbrauchten Menge Rhodanammonium auch die Menge des Kupfers selbst leicht ermittelt werden, da 2 Mol. $CNS.NH^4 = 152$ Gew.-Thle. 1 At. $Cu = 63,2$ Gew.-Thln. entsprechen.

Metallisches Kupfer oder Kupferlegirungen löst man in Salpetersäure, verjagt dann die Salpetersäure durch Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volum und verfährt hierauf, wie oben erörtert ist.

Bei Gegenwart von Eisen, welches in Kupferlegirungen meist vorhanden ist, ist der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kupfers an dem Ausbleiben der erwähnten Farbenänderung an der Einfallsstelle nicht zu erkennen, da auch nach vollständiger Ausfällung des Kupfers durch weiteren Zusatz von Rhodanlösung noch eine dunkle, beim Umschwenken wieder verschwindende Färbung eintritt. In diesem Falle überzeugt man sich von der Ausfällung des Kupfers dadurch, dass man nach dem Absetzen eine Probe der nur noch wenig trüben Flüssigkeit in ein Reagensglas abgiesst, noch einen Tropfen Rhodanlösung aus der Bürette zusetzt und gelinde erwärmt. Entsteht keine Trübung mehr, so vereinigt man die Flüssigkeit mit der Hauptmenge und verfährt mit letzterer, wie oben erörtert ist. Tritt dagegen von Neuem eine Trübung ein, so ist die Gesammtmenge der Kupferlösung mit noch mehr Rhodanlösung zu versetzen.

Prüfung des Kupfers. Das metallische Kupfer findet sich im Handel als raffinirtes Kupfer in grosser Reinheit, indem darin gewöhnlich nur wenig mehr als 0,5 Proc. anderer Metalle, wie Nickel, Eisen, Blei, Silber, enthalten sind. Zuweilen ist das Kupfer jedoch durch Arsen verunreinigt, es ist daher

in gewissen Fällen von Wichtigkeit, sich von der An- oder Abwesenheit desselben zu überzeugen. Zu diesem Behufe verfahre man in folgender Weise:

5 bis 6 g des zu prüfenden Kupfers werden im zerkleinerten Zustande in einem Kölbchen, welches mit einem langen (60 bis 80 cm), absteigenden Rohre oder mit einer anderen Kühlvorrichtung versehen ist, mit einem Gemische aus der achtfachen Menge officineller Eisenchloridlösung (*Liquor ferri sesquichlorati*) und der vierfachen Menge officineller Salzsäure (von 25 Proc. HCl) der Destillation unterworfen und das Destillat in einem gut gekühlten Kolben aufgefangen. Die Destillation ist bis auf ein möglichst kleines Volum des Rückstandes fortzusetzen, da das vorhandene Arsen hauptsächlich erst gegen Ende derselben übergeht.

Durch die Einwirkung des Eisenchlorids wird das Kupfer in Lösung übergeführt und das in demselben vorhandene Arsen als Chlorarsen verflüchtigt, letzteres kann daher in dem Destillate durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Der Nachweis anderer metallischer Verunreinigungen geschieht im Wesentlichen nach den Regeln der qualitativen Analyse.

Anwendung. Wegen seiner Zähigkeit und Festigkeit findet das metallische Kupfer eine ausgedehnte technische Verwendung. So z. B. zur Herstellung von Kesseln, Geschirren, Destillirblasen, Röhren, Maschinentheilen, ferner als Material zur Bedachung von Gebäuden, zum Beschlage von Schiffen, zum Prägen von Münzen etc. Sein vortreffliches Leitungsvermögen für Electricität macht das Kupfer geeignet zur Herstellung von Leitungsdrähten, Kabeln etc.

Eine fast gleiche technische Wichtigkeit wie das Kupfer selbst besitzen auch die Legirungen desselben mit anderen Metallen. Vermöge seiner Zähigkeit und Dehnbarkeit eignet sich das Kupfer wohl zur Verarbeitung durch Hämmern, dagegen lässt es sich nicht direct zur Herstellung von Gusswaaren benutzen. Wie bereits oben erwähnt, besitzt das geschmolzene Kupfer die Fähigkeit, Gase zu absorbiren und dieselben beim Erkalten unter Zischen und Spritzen wieder abzugeben. In Folge dessen erhält das gegossene Kupfer eine blasige Beschaffenheit, welche es zur weiteren, directen Verwendung unbrauchbar macht. Diese für den Guss nachtheilige Eigenschaft des Kupfers geht vollständig verloren, wenn dasselbe mit anderen Metallen, namentlich mit Zink und Zinn, zusammengeschmolzen, legirt wird. Die am längsten bekannte und am meisten verwendete Legirung ist das Messing, welches im Wesentlichen aus Kupfer und Zink besteht. Die Mengen, welche von beiden Metallen im Messing enthalten sind, wechseln nach der Farbe der Legirung und nach der Anwendung, welche dieselbe finden soll. Im Allgemeinen ertheilt ein grösserer Gehalt an Zink der Legirung eine hellere, gelbe Farbe, wogegen ein geringerer Zinkgehalt eine dunklere, mehr rothgelbe Färbung hervorruft. Das Messing und die demselben nahestehenden Kupferlegirungen sind härter als Kupfer, dabei aber hämmerbar, walzbar und leicht zu bearbeiten.

Das gewöhnliche gelbe Messing enthält durchschnittlich 70 Thle. Kupfer auf 30 Thle. Zink. Meist fügt man demselben noch 1 bis 2 Proc. Blei

zu, um dasselbe zur Bearbeitung auf der Drehbank geeigneter zu machen. Das rothe Messing (Rothmetall, Similor, Tomback) enthält auf 85 Thle. Kupfer gewöhnlich 15 Thle. Zink. Als Schlagloth oder Hartloth dient eine Legirung aus 2 Thln. Messing und 1 Thl. Zink oder aus 5 Thln. Messing und 1 Thl. Zinn.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Messing haben eine Anzahl anderer Legirungen, welche wegen ihrer mehr oder minder goldähnlichen Farbe unter verschiedenen Namen zur Anwendung gelangen. Solche Legirungen, welche ebenfalls aus Kupfer und Zink in wechselnden Mengenverhältnissen bestehen, sind z. B.: Unächtes Blattgold, Mannheimer Gold, Oreïde, mosaisches Gold, Mosaikgold, Prinzmetall, Pinchbeck etc. Auch das Aich- oder Sterrometall (60,2 Thle. Kupfer, 38,1 Thle. Zink, 1,6 Thle. Eisen), das Yellow-Metall (60 Thle. Kupfer, 40 Thle. Zink), ebenso das zu Schiffsbeschlägen verwendete Muntzmetall und das Talmigold (vergoldeter Tomback) gehören ihrer Zusammensetzung nach zu den Messingarten. Dasselbe gilt von den sogenannten Bronzefarben (Staubbronze oder gepulverte Bronze), welche zum Bronziren von Gyps-, Holz- und Metallgegenständen, sowie zu mancherlei anderen Zwecken benutzt werden.

Die unter den Namen Weissmessing, Bathmetall oder Platine vorkommende Metalllegirung enthält 55 Thle. Kupfer und 45 Thle. Zink. Eine ebenso weisse Farbe wie jene Legirung besitzt ein Metallgemisch aus 70 Thln. Zink und 30 Thln. Kupfer.

Von gleicher Wichtigkeit wie das Messing ist die Bronze, welche aus einer Legirung von Kupfer und Zinn oder einer Legirung von Kupfer, Zinn und Zink besteht. Aehnliche Zusammensetzung hat das zur Herstellung von Achsenlagern dienende Lagermetall. Der Rothguss besteht aus Kupfer, Zink und Zinn, bisweilen enthält er auch Blei; der Weissguss setzt sich aus Kupfer (5 bis 10 Thln.), Zinn (80 bis 85 Thln.) und Antimon (10 bis 15 Thln.) zusammen.

Die wichtigsten Arten der Bronze sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Kunstbronze.

Das Glockenmetall besteht durchschnittlich aus 78 Thln. Kupfer und aus 22 Thln. Zinn, wogegen das Kanonenmetall gewöhnlich auf 90 Thle. Kupfer nur 9 Thle. Zinn enthält.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Glockenmetall hat die Legirung, welche zur Herstellung der chinesischen Tam-Tams oder Gong-Gongs, ebenso der Cimbeln und Becken verwendet wird.

Die moderne Kunstbronze, welche zur Herstellung von Monumenten, Büsten, Verzierungen etc. dient, besteht aus einer Legirung von Kupfer, Zinn und Zink in wechselnden Verhältnissen. Meist enthält dieselbe auch etwas Blei. Im Durchschnitt besteht die moderne Bronze aus 86,6 Thln. Kupfer, 6,6 Thln. Zinn, 3,3 Thln. Blei und 3,3 Thln. Zink.

Die antike Bronze enthielt nur Kupfer und Zinn in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. In verschiedenen antiken Bronzegegenständen wurde der Kupfergehalt schwankend zwischen 75 und 90 Proc. gefunden.

Die wegen ihrer Härte und Festigkeit besonders geschätzte Phosphorbronze besteht durchschnittlich aus 90 Thln. Kupfer, 9 Thln. Zinn und 0,5 bis 0,75 Thln. Phosphor. Die Manganbronze wird zuweilen auch nach Analogie der Phosphorbronze durch Zusatz von 0,5 bis 0,7 Thln. Mangan zur Bronze dargestellt (vergl. S. 769).

Zu den Kupfer-Zinnlegirungen zählt auch das Metall, aus welchem die deutschen Scheidemünzen (1- und 2-Pfennigstücke) geprägt sind. Dasselbe besteht aus 95 Thln. Kupfer, 1 Thl. Zink und 4 Thln. Zinn.

Das Metall, aus welchem die **Metallspiegel** gefertigt werden (**Spiegelmetall**), enthält neben 30 bis 35 Proc. Kupfer, nur Zinn und kleine Mengen von Arsen.

Eine Legirung aus 68,5 Thln. Kupfer und 31,5 Thln. Zinn besitzt im polirten Zustande eine rein weisse Farbe. Eine weitere Erhöhung des Zinngehaltes bedingt eine bläulich-weisse, eine Verminderung desselben unter 31,5 Proc. eine gelblich-weisse Färbung.

Ueber das Neusilber und andere Nickellegirungen s. S. 696.

Galvanoplastik.

Eine weitere ausgedehnte Anwendung findet das metallische Kupfer in der Galvanoplastik, d. h. zur Nachbildung von plastischen Bildwerken mittelst eines auf galvanischem Wege auf denselben erzeugten Niederschlages von Kupfer.

Unterwirft man eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol der Elektrolyse, so findet eine Zerlegung des Kupfersulfats statt, indem sich am negativen Pole metallisches Kupfer in zusammenhängenden Massen ausscheidet, während am positiven Pole, wenn die Elektroden aus Platin bestehen, der Rest SO^4 zur Abscheidung gelangt. Letzterer erleidet indessen hierbei durch Wasser eine Umwandlung in Schwefelsäure und an der positiven Elektrode entweichenden Sauerstoff:

$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Wendet man an Stelle der positiven Platinelektrode eine Kupferplatte an, so findet keine Entwickelung von Sauerstoff statt, da in dem Maasse, wie an dem negativen Pole Kupfer ausgeschieden wird, die positive Polplatte sich allmälig auflöst.

Bei genügend langer Einwirkung des galvanischen Stromes nimmt die ausgeschiedene Kupfermasse eine solche Dicke an, dass dieselbe von der Form, auf welcher sie sich niederschlug, namentlich wenn letzere etwas eingefettet war, abgelöst werden kann. Die auf diese Weise erhaltene Abbildung zeigt die Erhabenheiten und die Vertiefungen umgekehrt wie die Form, von welcher sie gewonnen wurde. Soll der Kupferabdruck dem nachzubildenden Gegenstande auch in letzterer Beziehung gleichen, so muss zunächst ein Gyps- oder Guttaperchaabdruck (Matrize) von demselben angefertigt und dieser dann in die Kupferlösung behufs galvanischer Verkupferung gebracht werden.

Die Form, auf der die Ablagerung von Kupfer stattfinden soll, darf nicht aus einem Metalle bestehen, welches von der Kupferlösung angegriffen wird. Man benutzt daher zu diesem Behufe meist einen Abdruck des nachzubildenden Gegenstandes in Wachs, Gyps oder Guttapercha, der an den nachzubildenden Stellen mit einer leitenden Schicht von Graphit- oder Bronzepulver, womit man denselben bestäubt oder einreibt, versehen wird.

Um galvanoplastische Nachbildungen grösserer Gegenstände herzustellen, wird der mit Graphit- oder Bronzepulver eingeriebene Abguss des nachzubildenden Objectes in eine gesättigte Kupfervitriollösung eingesenkt und mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol durch eine Kupferplatte gebildet wird, in Verbindung gebracht. In dem Maasse, wie sich auf der Form Kupfer niederschlägt, löst sich die kupferne, positive Polplatte auf, so dass die Lösung einen constanten Kupfergehalt behält.

Sollen Gegenstände, welche aus Zinn, Blei, Zink oder Eisen gefertigt sind, galvanisch verkupfert werden, so benutzt man an Stelle von Kupfervitriollösung als Verkupferungsflüssigkeit eine alkalische Lösung von Kupfercyanür in Cyan-

kalium (1 Thl. Kupfercyanür, bereitet durch Fällung von Kupfervitriollösung mit Cyankalium, Abfiltriren, Auswaschen und vorsichtiges Trocknen des Niederschlages, gelöst in 5 Thln. Cyankalium und 50 Thln. Wasser). Der auf diese Weise erzielte Kupferniederschlag kann dann durch Einbringen des verkupferten Gegenstandes in Kupfersulfatlösung weiter nach obiger Weise verdickt werden.

Aehnlich wie sich auf galvanischem Wege aus einer Kupfersalzlösung Kupfer abscheiden lässt, lassen sich auch andere Metalle, wie z. B. Nickel, Silber, Gold, ja sogar Metalllegirungen als fest haftende Ueberzüge aus den entsprechenden Metalllösungen abscheiden. Zu letzterem Zwecke sind die zu legirenden Metalle in den erforderlichen Mengenverhältnissen als Salze im gelösten Zustande zu verwenden. Als positiver Pol dient hierbei eine Platte, welche aus der niederzuschlagenden Metalllegirung hergestellt ist.

Behufs galvanoplastischer Nachbildung kleinerer Gegenstände kann die Zersetzungszelle zugleich als schwache galvanische Kette dienen, indem man als negativen Pol die Form, als positiven Pol eine Zinkplatte benutzt. Zu diesem Zwecke kann folgender einfacher Apparat Verwendung finden:

Ein cylindrisches gläsernes Gefäss (*A*), welches oben offen, unten mit thierischer Membran verschlossen ist, befestigt man derartig in einem weiten irdenen oder gläsernen Gefässe (*B*), dass der Boden von (*A*) etwa 5 cm weit von dem Boden von (*B*) entfernt ist. In dem Gefässe (*A*) befindet sich verdünnte Schwefelsäure (1 : 50), in dem Gefässe (*B*) soviel kalt gesättigte Kupfervitriollösung und einige Krystalle Kupfervitriol (damit die Lösung einen constanten Kupfergehalt behalte), dass das Flüssigkeitsniveau in beiden Gefässen annähernd gleich hoch steht. In die verdünnte Schwefelsäure bringt man parallel mit der Membran, dieselbe jedoch nicht berührend, eine amalgamirte Zinkplatte, welche durch einen starken Kupferdraht mit der unter der Membran, in der Kupferlösung, befindlichen Form derartig in leitender Verbindung steht, dass der leitende Graphit- oder Bronzeüberzug der Form sich im Contact mit dem Kupferdrahte befindet. Die mit Graphit eingeriebene Form ist parallel der Membran in möglichst gleichmässiger Entfernung von derselben einzusenken, da die der Membran näheren Stellen sich rascher und stärker mit Kupfer bekleiden, als die entfernteren.

Der Kupferdraht, welcher die Zinkplatte mit der Form in leitende Verbindung setzt, ist, soweit derselbe in die Kupferlösung eintaucht, mit einer isolirenden Schicht von Wachs zu überziehen. Ebenso muss die Form an den Stellen, welche sich nicht mit Kupfer bekleiden sollen, mit einem Wachsüberzuge versehen sein.

Verbindungen des Kupfers.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Kupfer zu einer rothbraunen, pulverigen Verbindung von der Zusammensetzung: Cu^2H^2, welche schon bei 60° in ihre Bestandtheile zerfällt.

Haloidverbindungen.

Das Kupfer verbindet sich mit den Halogenen Chlor, Brom und Fluor in zwei Verhältnissen: Cu^2h^2 und Cuh^2 ($h = Cl, Br, F$). Das Jod liefert mit dem Kupfer nur eine Verbindung: Cu^2J^2, Kupferjodür.

Kupferchlorür, Cuprochlorid: Cu^2Cl^2, wird erhalten durch Lösen von Kupferoxydul in Salzsäure, bei möglichstem Abschlusse der Luft. Auch durch Zusatz von Zinnchlorür zu einer Lösung von Kupferchlorid, welche freie Salzsäure enthält, oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von Kupferchlorid oder an deren Stelle in eine concentrirte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und 0,43 Thln. Chlornatrium, scheidet sich das Kupferchlorür als ein weisses, krystallinisches, sich an der Luft grün färbendes Pulver ab.

Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Kupferchlorür in weissen, regulären Tetraëdern. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure und in Ammoniak. Von letzterem Lösungsmittel wird das Kupferchlorür in Kupferchlorürammoniak: $Cu^2Cl^2 + 2\,NH^3$, übergeführt. Beim Erhitzen schmilzt das Kupferchlorür und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

An der Luft färbt sich das Kupferchlorür grün, indem es theilweise in Kupferoxychlorid: Cu^2OCl^2, übergeht. Letztere Verbindung entsteht in reichlicherem Maasse, wenn man bei 100 bis 200° einen Luftstrom über das Kupferchlorür leitet. Bei stärkerem Erhitzen (400°) findet unter Abgabe von Sauerstoff eine Rückbildung von Kupferchlorür statt (s. S. 111).

Die Lösungen des Kupferchlorürs in Salzsäure und in Ammoniak besitzen die Fähigkeit, Kohlenoxydgas und einige andere Gase, z. B. Acetylen (siehe zweiten organ. Theil) zu absorbiren und sich chemisch damit zu verbinden. Die Verbindung des Kupferchlorürs mit Kohlenoxyd, vielleicht: $Cu^2Cl^2 + CO + 2\,H^2O$, lässt sich in glänzenden Blättchen erhalten.

Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2\,H^2O$.

(In 100 Thln., Cu: 37,13, Cl: 41,72, H^2O: 21,15.)

Syn.: *Cuprum chloratum, Cuprum chloratum oxydatum, Cuprum bichloratum,* Cuprichlorid.

Geschichtliches. Das Kupferchlorid werde im krystallisirten Zustande bereits im Jahre 1664 von Boyle dargestellt. Die Verschiedenheit desselben vom Kupferchlorür lehrte jedoch erst Proust im Jahre 1800 kennen. In den Arzneischatz wurde das Kupferchlorid durch Köchlin eingeführt.

Im wasserfreien Zustande entsteht das Kupferchlorid beim Erhitzen von metallischem Kupfer in einer Atmosphäre von überschüssigem Chlor. Wasserhaltig kann dasselbe durch Lösen von Kupfer in Königswasser oder durch Lösen von Kupferoxyd oder von Basisch-Kupfercarbonat in Salzsäure bereitet werden.

Darstellung. 1 Thl. Kupferoxyd wurde in einem Kolben durch Erwärmen in 4 Thln. officineller reiner Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) gelöst, die erzielte Lösung filtrirt und im Wasserbade bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft:

$$\begin{array}{ccccccc} CuO & + & 2\,HCl & = & CuCl^2 & + & H^2O \\ (79{,}2) & & (73 = 292 & & (134{,}2) & & \\ & & \text{v. 25 Proc.}) & & & & \end{array}$$

Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier oder besser zwischen porösen Thonplatten oder Ziegelsteinen zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur an einem trocknen Orte zu trocknen.

Da nach vorstehender Gleichung 79,2 Thle. Kupferoxyd 134,2 Thle. wasserfreies Kupferchlorid: $CuCl^2$, entsprechend 170,2 Thln. krystallisirtem Salze: $CuCl^2 + 2H^2O$, liefern, so werden 100 Thle. Kupferoxyd theoretisch eine Ausbeute von 169,4 Thln. $CuCl^2$ oder 214,9 Thln. $CuCl^2 + 2H^2O$ ergeben:

$$79{,}2 : 134{,}2 = 100 : x; \quad x = 169{,}4,$$
$$79{,}2 : 170{,}2 = 100 : x; \quad x = 214{,}9.$$

Will man das Kupferchlorid nicht in losen Krystallen, sondern nur in Gestalt eines krystallinischen Pulvers darstellen, so genügt es, die Lösung desselben soweit einzudampfen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, alsdann die Masse bis zum Erkalten umzurühren und das schliesslich resultirende krümliche Pulver in wohl verschliessbare Gefässe zu bringen.

Soll das Kupferchlorid aus metallischem Kupfer bereitet werden, so löse man 1 Thl. Kupferdrehspäne unter Erwärmen in einem Gemische von 6 Thln. reiner officineller Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) und 3 Thln. reiner officineller Salpetersäure (v. 30 Proc. HNO^3) auf und behandle die filtrirte Lösung wie oben erörtert worden ist.

$$\underset{(189,6)}{3Cu} + \underset{\substack{(219 = 876 \\ \text{v. 25 Proc.})}}{6HCl} + \underset{\substack{(126 = 420 \\ \text{v. 30 Proc.})}}{2HNO^3} = \underset{(402,6)}{3CuCl^2} + 2NO + 4H^2O$$

1 Thl. reines Kupfer liefert der Theorie nach 2,12 Thle. $CuCl^2$ oder 2,69 Thle. $CuCl^2 + 2H^2O$.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2H^2O$, bildet grüne, prismatische Krystalle vom specif. Gew. 2,47, welche an feuchter Luft zerfliessen. In Wasser und in Alkohol ist dasselbe leicht löslich; auch von Aether wird es aufgenommen. Die wässerige Lösung des Kupferchlorids besitzt im concentrirten Zustande eine grüne, im verdünnten Zustande eine blaue Farbe. Schon wenig über 100^0 verliert das krystallisirte Kupferchlorid seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser und verwandelt sich dadurch in eine gelbbraune, zerfliessliche Masse von wasserfreiem Kupferchlorid: $CuCl^2$. Bei Glühhitze erleidet letzteres eine Zerlegung in Kupferchlorür und Chlor.

Das wasserfreie Kupferchlorid absorbirt leicht Ammoniakgas und verwandelt sich dadurch in ein blaues Pulver von der Zusammensetzung $CuCl^2 + 6NH^3$. Aus der Lösung des Kupferchlorids in starkem wässerigem Ammoniak lassen sich blaue octaëdrische Krystalle: $CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O$, erhalten. Beide Verbindungen gehen bei 150^0 in ein grünes Pulver: $CuCl^2 + 2NH^3$, über.

Vermischt man die wässerige Kupferchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kalilauge, oder digerirt man dieselbe mit Kupferhydroxyd, so entstehen basische Kupferchloride: Kupferoxychloride, von verschiedener Zusammensetzung. Eine derartige Verbindung kommt als Atakamit: $Cu^4O^3Cl^2 + 4H^2O$, in Chile und Bolivia in schön smaragdgrün gefärbten, rhombischen Säulen natürlich vor. Auch das als Farbe verwendete Braunschweiger Grün besteht im Wesentlichen aus künstlich dargestelltem Kupferoxychlorid.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium verbindet sich das Kupferchlorid zu krystallisirbaren Doppelverbindungen: $CuCl^2 + 2KCl + 2H^2O$, $CuCl^2 + 2NH^4Cl + 2H^2O$. Letztere Verbindung ist in dem früher arzneilich angewendeten *Liquor antimiasmaticus Köchlini* enthalten.

Die Bereitung dieses Liquors geschieht in folgender Weise: 3 g Kupferoxyd werden in 12 g officineller reiner Salzsäure gelöst, und alsdann diese Lösung mit 60 g Chlorammonium und so viel Wasser versetzt, dass das Ganze 300 g beträgt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupferchlorids ergiebt sich zunächst durch das Aeussere — das Präparat bilde lockere grüne Krystalle oder ein blaugrünes, krystallinisches Pulver — und die vollständige Löslichkeit im Wasser und in absolutem Alkohol zu erkennen. Im Uebrigen prüfe man das Kupferchlorid wie das reine Kupfersulfat.

Das **Kupferbromür**: Cu^2Br^2, und das **Kupferbromid**: $CuBr^2$, gleichen vollständig in ihrer Darstellung und in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbindungen. Im wasserfreien Zustande bildet das Kupferbromid glänzende, dem Jod ähnliche Krystalle.

Das **Kupferjodür**: Cu^2J^2, ist ein weisses, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Fällung einer Kupfervitriollösung, die schweflige Säure oder Eisenvitriol enthält, mittelst Jodkalium erhalten wird (vergl. S. 248). Ohne Zusatz von schwefliger Säure oder von Eisenvitriol fällt zwar Kupferjodür aus, jedoch wird die Hälfte des Jods, welches in dem Jodkalium enthalten ist, frei.

Ein **Kupferjodid**: CuJ^2, ist bisher nicht bekannt.

Das **Kupferfluorür**: Cu^2F^2, ist ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver, das **Kupferfluorid**: $CuF^2 + 2H^2O$, ein blaugrünes, schwer im Wasser, leicht in verdünnter Flusssäure lösliches Pulver.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Kupfers.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kupfer in mehreren Mengenverhältnissen. Die bekanntesten dieser Verbindungen sind:

Cu^2O: Kupferoxydul,
CuO : Kupferoxyd.

Ausser diesen beiden Oxyden des Kupfers kennt man noch Verbindungen von der Zusammensetzung Cu^4O: **Kupfersuboxyd** oder **Kupferquadrantoxyd** und CuO^2: **Kupfersuperoxyd**.

Dem Kupferoxydul und dem Kupferoxyd entspricht je ein Hydrat:

$Cu^2(OH)^2$: Kupferhydroxydul,
$Cu(OH)^2$: Kupferhydroxyd.

Kupferoxydul, Cuprooxyd: Cu^2O, findet sich im Mineralreiche als **Rothkupfererz** oder **Cuprit** in rothen, regulären Octaëdern vom specifischen Gewichte 5,75 oder in derben, krystallinischen Massen. Künstlich wird dasselbe als ein rothes, krystallinisches Pulver erhalten durch Erhitzen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von Kupfersulfat, sowie durch Schmelzen von 5 Thln. Kupferchlorür mit 3 Thln. wasserfreien Natriumcarbonats bei mässiger Wärme, und Auslaugen der geschmolzenen Masse.

In Wasser ist das Kupferoxydul unlöslich, dagegen ist es löslich in Ammoniakflüssigkeit. Salzsäure verwandelt es in weisses, krystallinisches Kupferchlorür: Cu^2Cl^2, welches sich in überschüssiger, luftfreier Salzsäure farblos löst. Verdünnte Schwefelsäure und andere sauerstoffhaltige Säuren bilden mit dem

Kupferoxydul Kupferoxydsalze, unter Abscheidung der Hälfte des in demselben vorhandenen Kupfers in Gestalt eines rothen Pulvers.

Das Kupferoxydul dient zur Rothfärbung von Glasflüssen.

Kupferhydroxydul: $Cu^2(OH)^2$, scheidet sich als ein gelber, krystallinischer, wenig beständiger Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in überschüssige Natronlauge gegossen wird.

Kupferoxyd: CuO.

Moleculargewicht: 79,2.

(In 100 Thln., Cu: 79,79, O: 20,21.)

Syn.: *Cuprum oxydatum*, *Cuprum oxydatum nigrum*, Cuprioxyd.

Geschichtliches. Das Kupferoxyd war im unreinen Zustande als Kupferhammerschlag bereits im Alterthume bekannt. Die nähere Kenntniss der Sauerstoffverbindungen des Kupfers ist jedoch erst das Verdienst von Proust, welcher 1799 den Nachweis führte, dass ausser dem schwarzen Kupferoxyde noch eine niedrigere Oxydationsstufe dieses Metalles existire.

Das Kupferoxyd kommt am Lake superior in Nordamerika als Schwarzkupfererz oder Melakonit in schwarzen, metallglänzenden Schuppen oder in erdigen Massen vor. Künstlich wird das Kupferoxyd erhalten durch Erhitzen des Kupfers an der Luft oder im Sauerstoffe, sowie durch Glühen von Kupfernitrat oder von Basisch-Kupfercarbonat. Auf nassem Wege wird dasselbe gebildet, wenn die kochende Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt wird.

Darstellung. a) Aus Kupfernitrat. Kupfernitrat werde im trockenen Zustande in kleinen Portionen in einen hessischen Tiegel, welcher in einem Windofen zwischen Holzkohlen zum schwachen Rothglühen erhitzt ist, eingetragen:

$$[Cu(NO^3)^2 + 3H^2O] = CuO + 2NO^2 + O + 3H^2O$$

[Cu(NO³)² + 3H²O]	=	CuO	+	2NO²	+	O	+	3H²O
Kupfernitrat (241,2)		Kupferoxyd (79,2)		Untersalpetersäure		Sauerstoff		Wasser

Mit dem Eintragen einer neuen Portion von Kupfernitrat ist jedesmal so lange zu warten, bis die zuvor eingetragene vollständig zersetzt ist. Ist die gesammte Menge des Kupfernitrats, welche zur Darstellung von Kupferoxyd verwendet werden soll, in den Tiegel eingetragen, so setze man das Erhitzen noch so lange fort, als sich noch irgend eine Entwickelung von sauer reagirenden Dämpfen bemerkbar macht. Alsdann lasse man die Masse erkalten und bringe das resultirende feine, schwarze Pulver in wohl verschliessbare Gefässe. (Ueber die Darstellung des Kupfernitrats s. dort.)

b) Aus Basisch-Kupfercarbonat. Ein hessischer Tiegel werde mit trockenem, pulverförmigem Basisch-Kupfercarbonat (über dessen Bereitung s. dort) etwa $^2/_3$ angefüllt, alsdann mit einem Deckel lose verschlossen, und in einem Windofen zwischen Holzkohlen so lange zur schwachen Rothgluth

erhitzt, bis sich beim Umrühren keine Gasentwickelung mehr bemerkbar macht, und die Masse vollständig gleichmässig schwarz aussieht:

$[CuCO^3 + Cu(OH)^2]$	=	$2CuO$	+	CO^2	+	H^2O
Basisch-Kupfercarbonat		Kupferoxyd		Kohlensäure-anhydrid		Wasser
(220,4)		(158,4)				

c) Aus Kupfervitriol auf nassem Wege. In einer Silberschale oder in einem blanken eisernen Kessel (weniger geeignet sind Porcellan- und Glasgefässe, da sie von der Natronlauge leicht angegriffen werden) werde eine Lösung von 3 Thln. festen Aetznatrons oder von 20 Thln. Natronlauge (von 15 Proc. NaOH) in 50 Thln. Wasser bis zum Kochen erhitzt und in dieselbe eine heisse Auflösung von 8 Thln. reinen Kupfervitriols in 40 Thln. Wasser unter Umrühren derartig gegossen, dass das Gemisch nicht aus dem Kochen kommt. Nachdem alle Kupferlösung eingetragen ist, prüfe man, ob die Mischung noch alkalisch reagirt. Sollte dies nicht mehr der Fall sein, so ist noch so viel verdünnte Natronlauge zuzufügen, dass eine solche Reaction herbeigeführt wird:

$3(CuSO^4 + 5H^2O)$	+	$6NaOH$
Kupfersulfat		Natrium-hydroxyd
(747,6)		(240)

=	$(3CuO + H^2O)$	+	$3Na^2SO^4$	+	$17H^2O$
	Kupferoxyd		Natriumsulfat		Wasser
	(CuO: 237,6)				

Hierauf lasse man den entstandenen schwarzen Niederschlag absetzen, giesse die darüber stehende klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab, und koche den Rückstand nochmals mit Wasser aus, um nach dem abermaligen Absetzen dieselbe Operation noch einige Male zu wiederholen. Das wiederholte Auskochen des auf diese Weise erhaltenen Kupferoxyds ist unerlässlich, weil anderenfalls das Präparat leicht alkalihaltig wird. Schliesslich ist der Niederschlag zu sammeln und so lange mit heissem Wasser auszuwaschen, als im Filtrate durch Chlorbaryum noch die Anwesenheit von Natriumsulfat angezeigt wird. Hört die Reaction mit Chlorbaryum auf, so trockne man den Niederschlag und erhitze ihn in einem Tiegel zur schwachen Rothgluth.

Behufs Darstellung des Kupferoxyds auf nassem Wege ist es erforderlich, die Kupferlösung in die Natronlauge zu giessen und nicht umgekehrt, da anderenfalls leicht etwas basisches Kupfersalz gebildet wird.

Das durch Fällung in der vorstehend beschriebenen Weise dargestellte Kupferoxyd enthält stets noch etwas Wasser und ist daher nach dem Trocknen durch schwaches Glühen noch davon zu befreien. Die Zusammensetzung desselben entspricht, an der Luft oder neben Schwefelsäure getrocknet, der Formel: $3CuO + H^2O$. Bei 100° getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung: $6CuO + H^2O$, und erst durch schwaches Glühen kann es vollständig entwässert werden.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Kupferoxyd, das Schwarzkupfererz oder der Melakonit, bildet, wie bereits erwähnt, schwarze, blätterig-krystallinische Massen, das künstlich dargestellte ein braunschwarzes, amorphes Pulver. In Wasser ist das Kupferoxyd unlöslich, dagegen ist es in Säuren leicht in Gestalt der entsprechenden Kupfersalze löslich. In Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von etwas

Chlorammonium, löst sich das Kupferoxyd mit blauer Farbe zu Kupferoxydammoniak: $CuO + 4(NH^4.OH)$, auf. Eine derartige Flüssigkeit besitzt die Fähigkeit, Cellulose (Baumwolle, Filtrirpapier etc.) zu lösen.

Das specifische Gewicht des Kupferoxyds beträgt 6,2 bis 6,4. Beim Aufbewahren an der Luft zieht das Kupferoxyd, namentlich wenn es nur schwach geglüht ist, leicht Feuchtigkeit an, es ist daher in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Bei sehr hoher Temperatur giebt das Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich in Folge dessen theilweise in Kupferoxydul. Wasserstoff, Kohlenoxyd, sowie organische Körper reduciren das Kupferoxyd leicht zu Metall, wenn sie damit erhitzt werden. Da die organischen Verbindungen durch Kupferoxyd vollständig zu Wasser und Kohlensäureanhydrid oxydirt werden, so kann man durch Wägung der hierbei entstehenden Quantitäten dieser Oxydationsproducte die Zusammensetzung jener organischen Körper ermitteln. Wegen dieser Eigenschaft findet das Kupferoxyd, meist im gekörnten Zustande, als Oxydationsmittel bei der Analyse organischer Körper (zur organischen Elementaranalyse) Verwendung (s. zweiten organischen Theil).

Da Glasflüsse durch Kupferoxyd schön grün gefärbt werden, so benutzt man dasselbe zur Herstellung blau-grüner Gläser und zur Färbung imitirter Edelsteine.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupferoxyds ergiebt sich durch folgende Merkmale:

Das zum arzneilichen Gebrauche verwendete Kupferoxyd sei ein zartes, braunschwarzes Pulver, welches in der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) sich leicht und vollständig ohne Brausen (Kohlensäure) löse. Die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Lösung erleide, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit und filtrirt worden ist, weder durch Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium eine Veränderung: Eisen, Zink, Nickel —, noch hinterlasse sie beim Verdampfen einen merklichen Rückstand: Alkali-, Calciumverbindungen etc.

Kocht man das zu prüfende Kupferoxyd mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser aus, so zeige dasselbe weder saure noch alkalische Reaction, ebensowenig hinterlasse es beim Verdampfen einen Rückstand: lösliche Salze.

Beim Erhitzen in einem trockenen Reagensglase entwickele das Kupferoxyd keine sauren, durch feuchtes, empfindliches blaues Lackmuspapier erkennbaren Dämpfe: Salpetersäure. Letztere Erscheinung trete auch nicht ein, wenn das Kupferoxyd mit reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird.

Der Nachweis der Abwesenheit der Salpetersäure kann auch in der Weise geführt werden, dass man 1 g des Kupferoxyds mit Ferrosulfatlösung in einem Reagensglase anschüttelt und die Mischung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure unterschichtet. Es zeige sich keine braune Zwischenzone.

Der Gewichtsverlust, welchen eine genau abgewogene Menge Kupferoxyds (1 bis 2 g) beim Glühen in einem Tiegel erleidet, betrage nicht mehr als 3 bis 4 Proc.: Wasser.

Kupferhydroxyd, Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat: $Cu(OH)^2$, wird als ein voluminöser, hellblauer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung

eines Kupfersalzes in der Kälte mit Kali- oder Natronlauge fällt. In überschüssiger Kali- oder Natronlauge ist derselbe unlöslich. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und anderen organischen Substanzen löst sich das Kupferhydroxyd in letzteren Fällungsmitteln. Von Ammoniak wird es mit tiefblauer Farbe als Kupferoxydammoniak: $CuO + 4(NH^4.OH)$ oder $CuO + 4NH^3 + 4H^2O$, gelöst.

Erhitzt man das frisch gefällte Kupferhydroxyd mit Wasser, so geht es in schwarzes, wasserhaltiges Kupferoxyd: $3CuO + H^2O$, über, namentlich wenn die Flüssigkeit alkalische Reaction besitzt.

Das als Farbe benutzte Bremerblau oder Bremergrün besteht im Wesentlichen aus Kupferhydroxyd. Das Neuwieder Blau oder Kalkblau besteht aus einem Gemenge von Kupferhydroxyd und Calciumsulfat.

Das Kupfersuboxyd, Kupferquadrantoxyd: Cu^4O, bildet ein olivengrünes, leicht zersetzliches Pulver, das Kupfersuperoxyd: CuO^2, eine gelbbraune, leicht in Kupferoxyd und Sauerstoff zerfallende, pulverige Masse. Erstere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Kupfersulfat, letztere Verbindung beim Behandeln von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung bei 0°.

Verbindungen des Kupfers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Kupfersalze, welche den Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen entsprechen, d. h. Säuren, in denen zwei, zu einem zweiwerthigen Atomcomplexe durch gegenseitige Sättigung vereinigte Kupferatome: $\begin{matrix} Cu- \\ | \\ Cu- \end{matrix}$ (vergl. S. 858), an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff getreten sind, sind nur wenig bekannt. Die gewöhnlichen Kupfersalze entsprechen den Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen. Sie leiten sich von den betreffenden Säuren dadurch ab, dass in den letzteren zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom des zweiwerthigen Kupfers: Cu=, ersetzt sind.

Kupfersulfat: $CuSO^4 + 5H^2O$.

Moleculargewicht: 249,2.

(In 100 Thln., Cu: 25,36, S: 12,84, O: 25,68, H^2O: 36,12 oder CuO: 31,78, SO^3: 32,10, H^2O: 36,12).

Syn.: *Cuprum sulfuricum*, *Vitriolum cupri*, Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cypervitriol, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat.

Geschichtliches. Der Kupfervitriol war bereits im Alterthume als *Chalcanthum* bei den Griechen, als *Atramentum sutorium* bei den Römern bekannt; jedoch wurde derselbe häufig mit Eisenvitriol und mit Grünspan verwechselt. Das Material, welches zur Darstellung des

Kupfervitriols im Alterthume zur Verwendung kam, bestand aus den Grubenwässern der Kupferbergwerke Cyperns und Spaniens. Eine nähere Kenntniss des blauen Vitriols scheint zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gehabt zu haben.

Vorschriften zur künstlichen Darstellung dieses Präparates gaben erst van Helmont 1644 und Glauber 1648. Letzterer wendete zur Darstellung des Kupfervitriols metallisches Kupfer an, welches er zu diesem Behufe mit Schwefelsäure kochte.

Vorkommen. Das schwefelsaure Kupfer findet sich fertig gebildet als das Product der Zersetzung schwefelhaltiger Kupfermineralien, gelöst in den Grubenwässern — Cementwässern — vor.

Im krystallisirten Zustande führt der natürlich vorkommende Kupfervitriol den Namen Chalcanthit.

I. Roher Kupfervitriol.

Cuprum sulfuricum crudum.

Der rohe Kupfervitriol wird je nach der Natur der kupferhaltigen Materialien, welche zur Verfügung stehen, in verschiedener Weise im Grossen bereitet.

Darstellung. a) Aus den Grubenwässern. Um aus den Gruben- oder Cementwässern Kupfervitriol zu gewinnen, lässt man dieselben absetzen und dampft die klare Lösung zur Krystallisation ein.

b) Aus schwefelhaltigen Kupfererzen. Behufs Verarbeitung schwefelhaltiger Kupfererze auf Kupfervitriol röstet man dieselben vorsichtig und verwandelt so das Schwefelkupfer grösstentheils in Kupfersulfat, wogegen das Schwefeleisen dabei grösstentheils in unlösliches Basisch-Eisenoxydsulfat übergeht. Laugt man daher die geröstete Masse mit Wasser aus, so erhält man eine ziemlich eisenfreie Kupferlösung, aus der anfänglich nahezu eisenfreies Kupfersulfat auskrystallisirt. Die Mutterlaugen liefern gemischten Vitriol d. h. Kupfervitriol, welcher einen grösseren oder kleineren Gehalt an Eisenvitriol besitzt.

An Stelle der natürlichen schwefelhaltigen Kupfererze findet in gleicher Weise auch der Kupferstein (s. S. 855), sowie das Schwefelkupfer, welches durch Schwefelwasserstoff aus eisenhaltigen Kupferlösungen ausgefällt wird (Schweden), zur Darstellung von Kupfervitriol Verwendung.

c) Aus Kupferoxyd enthaltenden Substanzen. Auch die Abfälle des metallischen Kupfers, der Kupferhammerschlag und ähnliche Materialien, werden zur Darstellung von Kupfervitriol benutzt, indem man dieselben zunächst in Flammenöfen möglichst oxydirt und alsdann die so resultirende Masse mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt. Hierbei geht das gebildete Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig als Kupfersulfat in Lösung, während das Eisen, welches grösstentheils in Gestalt von Eisenoxyd nach dem Glühen vorhanden ist, mit anderen Beimengungen ungelöst bleibt.

In ähnlicher Weise werden auch die Rückstände kupferhaltiger Schwefelkiese, welche bei der Fabrikation von Schwefelsäure zur Entwickelung von

Schwefligsäureanhydrid dienten, durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure auf Kupfersulfat verarbeitet.

Reichliche Mengen von Kupfervitriol werden auch in Freiberg durch Lösen des Spur- oder Concentrationssteines (s. S. 855) in heisser, verdünnter Schwefelsäure, ebenso in Mansfeld als Nebenproduct bei dem Ziervogel'schen Verfahren der Silbergewinnung (s. S. 855) erhalten.

d) Aus metallischem Kupfer. Um unreines Cementkupfer oder anderes weniger werthvolles Kupfer auf Kupfersulfat zu verarbeiten, erhitzt man dasselbe in geeigneten Oefen auf etwa 500° und führt es durch Eintragen von Schwefel zunächst in Kupfersulfür über. Letzteres wird alsdann in Flammenöfen durch Oxydation in ein Gemisch aus Kupfersulfat und Kupferoxyd übergeführt, und dieses in einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst:

$$Cu^2S + 5\,O = CuSO^4 + CuO.$$

Aus metallischem Kupfer (silberhaltigen Kupfergranalien) werden auch auf der Ockerhütte am Unterharz und auf der Altenauer Hütte auf dem Oberharz bei der Gewinnung des Silbers grosse Mengen von rohem Kupfervitriol producirt (s. unter Silber).

Der im Handel vorkommende rohe Kupfervitriol zeichnet sich meistentheils durch ziemliche Reinheit aus. Gewöhnlich enthält derselbe eine kleine Menge Eisenvitriol, seltener Zink-, Magnesium- und Calciumsulfat.

Die gute Beschaffenheit des rohen Kupfervitriols giebt sich zunächst durch die gute Ausbildung der Krystalle, die rein blaue Farbe und die vollständige Löslichkeit derselben in 3 Thln. Wassers zu erkennen. Ein grösserer Gehalt an Eisensulfat bewirkt eine mehr oder minder blaugrüne Färbung.

In 3 Thln. Salmiakgeist sei der Kupfervitriol zu einer lasurblauen Flüssigkeit vollständig löslich, welche auch bei längerem Stehen in einem verschlossenen Gefässe keinen, oder doch nur eine sehr geringe Menge eines bräunlichen, flockigen Niederschlages absetze: Eisen-, Magnesiumsulfat.

Als Doppelvitriol, gemischter Vitriol, Salzburger Vitriol, Admonter Vitriol, Adler-Vitriol, Baireuther Vitriol bezeichnet man isomorphe Mischungen aus Kupfer- und Eisenvitriol, als heller Cypervitriol Mischungen von Kupfer- und Zinkvitriol.

Reiner Kupfervitriol.

Cuprum sulfuricum purum.

Die Darstellung des reinen Kupfersulfats pflegt entweder aus rohem Kupfervitriol oder aus metallischem Kupfer zu geschehen.

a) Aus rohem Kupfervitriol. Enthält der rohe Kupfervitriol als Verunreinigung nur kleine Mengen von Eisen, dagegen keine Zink-, Calcium- und Magnesiumverbindungen (über die Prüfung hierauf s. unten), so kann er mit Vortheil zur Darstellung von reinem Kupfersulfat verwendet werden.

Zu diesem Behufe lasse man eine beliebige Menge desselben an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, durchfeuchte dieses mit reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) und erhitze die Masse in einem hessischen Tiegel oder in einem irdenen Topfe eine kurze Zeit bis nahe zum schwachen Glühen. Hierdurch wird das in dem rohen Kupfervitriole vor-

handene Eisen in unlösliches Basisch-Eisenoxydsulfat übergeführt, wogegen das Kupfersulfat nur sehr wenig verändert wird, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wurde und die Temperatur keine zu hohe war. Nach dem Erkalten ziehe man die Masse mit der $1^1/_2$fachen Menge kochenden Wassers aus, filtrire die erzielte Lösung heiss von dem Ungelösten ab und lasse sie nach Zusatz einer kleinen Menge freier Schwefelsäure (bis zur stark sauren Reaction) erkalten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, die Mutterlauge dagegen ist zur weiteren Krystallisation einzudampfen.

Das in dem rohen Kupfervitriole enthaltene Eisen kann, behufs Darstellung von reinem Kupfersulfat auch folgendermaassen auf nassem Wege entfernt werden: Das mit Salpetersäure gleichmässig durchfeuchtete Kupfervitriolpulver (s. oben) werde in einer Porcellanschale so lange im Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt, bis der Geruch nach Salpetersäure kaum noch wahrzunehmen ist. Nachdem auf diese Weise alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist, löse man die Masse in der vierfachen Menge Wasser auf, fälle aus einem kleinen Theile der unfiltrirten kalten Lösung etwas Kupferhydroxyd durch Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction, und füge letzteres, nachdem es sorgfältig ausgewaschen ist, der eisenhaltigen, schwach erwärmten Kupfervitriollösung zu. Stellt man hierauf das Gemisch einige Zeit lang bei Seite, so scheidet sich alles Eisen als Eisenhydroxyd ab, sobald sich das Kupferhydroxyd im Ueberschusse befindet, mithin etwas davon unverändert bleibt:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3\,Cu(OH)^2$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3\,CuSO^4$
Eisenoxydsulfat		Kupferhydroxyd		Eisenhydroxyd		Kupfersulfat

Nach der Abscheidung des Eisens werde die Mischung filtrirt, die klare Lösung mit einer kleinen Menge freier Schwefelsäure versetzt (bis zur stark sauren Reaction) und zur Krystallisation eingedampft.

b) Aus metallischem Kupfer. In ein Gemisch aus 30 Thln. Wasser und 100 Thln. englischer Schwefelsäure, welches sich in einem geräumigen Kolben befindet, trage man 30 Thle. Kupfer in Gestalt von Drehspänen oder Schnitzeln ein und erhitze hierauf das Gemenge so lange im Sandbade an einem gut ventilirten Orte, bis das Kupfer nahezu gelöst ist:

Cu	+	$2\,H^2SO^4$	=	$CuSO^4$	+	SO^2	+	$2\,H^2O$
Kupfer (63,2)		Schwefelsäure (196)		Kupfersulfat		Schwefligsäureanhydrid		Wasser

Hierauf werde der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das bei dieser Bereitungsweise entweichende Schwefligsäureanhydrid ist durch Einleiten in Wasser oder Natriumcarbonatlösung nutzbar zu machen.

Da die Einwirkung der Schwefelsäure sich jedoch nur langsam vollzieht, so empfiehlt es sich, dieselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu beschleunigen. Zu diesem Behufe trage man 30 Thle. metallisches Kupfer (Drehspäne oder Schnitzel) in ein Gemisch ein aus 250 Thln. Wasser, 50 Thln. englischer Schwefelsäure und 75 Thln. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), welches sich in einem geräumigen Kolben befindet, und erwärme das Gemenge im Sandbade, bis alles Kupfer gelöst ist:

$3\,Cu$	+	$3\,H^2SO^4$	+	$2\,HNO^3$	=	$3\,CuSO^4$	+	$4\,H^2O$	+	$2\,NO$
Kupfer (189,6)		Schwefelsäure (294)		Salpetersäure (126 = 420 v. 30 Proc.)		Kupfersulfat		Wasser		Stickoxyd

Die auf diese Weise erzielte Lösung giesse man hierauf in eine Porcellanschale und verdampfe dieselbe, behufs Entfernung der Salpetersäure, unter häufigem Umrühren im Sand- oder Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand nehme man alsdann mit der $1^1/_2$fachen Menge heissen Wassers auf und stelle die Lösung nach der Filtration zur Krystallisation bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen bis zur beginnenden Salzhaut und durch abermaliges Erkaltenlassen weitere Krystallisationen von reinem Kupfervitriol erzielt werden. Die kleinen Verunreinigungen des metallischen Kupfers, wie Eisen, Nickel etc. verbleiben hierbei in der letzten Mutterlauge so dass die ersten Krystallisationen aus reinem Kupfersulfat bestehen. Eisenhaltige Kupfervitriolkrystalle können, wie oben erörtert, von Eisen befreit werden.

Da, wie obige Gleichungen zeigen, 1 At. Kupfer (63,2 Gew.-Thle. Cu) 1 Mol. Kupfersulfat (249,2 Gew.-Thle. $CuSO^4 + 5H^2O$) liefert, so werden die nach vorstehenden Vorschriften angewendeten 30 Gew.-Thle. Kupfer theoretisch 118,2 Gew.-Thle. Kupfervitriol liefern:

$$\underset{(63,2)}{Cu} : \underset{(249,2)}{CuSO^4 + 5H^2O} = 30 : x; \quad x = 118,2.$$

In praxi wird die Ausbeute eine etwas geringere sein, da das metallische Kupfer nicht chemisch rein ist, und die letzten Mutterlaugen meist unbrauchbare Krystalle liefern.

Eigenschaften. Das Kupfersulfat bildet im wasserhaltigen Zustande: $CuSO^4 + 5H^2O$, durchsichtige, tiefblaue, trikline Krystalle vom specifischen Gewichte 2,28. An kaltem Wasser bedarf das Salz $2^1/_2$ Thle., an heissem Wasser etwas mehr als $^1/_2$ Thl. zur Lösung.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	36,95	42,31	48,81	56,9	65,83	77,39	94,6	118,03	156,44	203,32 Thle. $CuSO^4 + 5H^2O$.

Die wässerige Lösung des Kupfervitriols ist lasurblau gefärbt, besitzt saure Reaction und widrigen, herben Geschmack. Durch Zusatz von Salzsäure oder von Chlornatrium nimmt die Lösung des Kupfervitriols eine grüne Farbe an, welche jedoch auf Zusatz von viel kaltem Wasser wieder in Blau übergeht.

In verdünntem Alkohol löst sich das Kupfersulfat etwas auf, in absolutem Alkohol ist es unlöslich. In trockener Luft verwittert das Salz nur sehr oberflächlich. Bei 100° verliert es 4 Mol. Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $CuSO^4 + H^2O$, welche eine bläulichweisse Farbe besitzt. Das fünfte Molecül Krystallwasser wird erst bei einer Temperatur über 200° ausgetrieben. Das vollkommen entwässerte Kupfersulfat ist von weisser Farbe. Dasselbe zieht mit grosser Begierde wieder Wasser an und färbt sich in Folge dessen blau. Wegen dieser Eigenschaft benutzt man das wasserfreie Kupfersulfat zum Entwässern organischer Flüssigkeiten, sowie zum qualitativen Nachweise kleiner Mengen von Wasser in denselben.

Das wasserfreie Kupfersulfat wird in farblosen Krystallen erhalten, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Kupfer in verschlossenen Gefässen einwirken lässt.

Erhitzt man das Kupfersulfat zur schwachen Rothgluth, so entweicht ein Theil der Schwefelsäure und es bleibt ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung zurück. Bei Weissgluth findet eine vollständige Zersetzung statt in Kupferoxyd, Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Basische Kupfersulfate von wechselnder Zusammensetzung werden auch gebildet, wenn man eine wässerige Lösung des normalen Sulfats mit Kupferhydroxyd oder mit Kupfercarbonat digerirt, oder wenn man dieselbe mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali- oder Natronlauge versetzt. Zu diesen basischen Kupfersulfaten zählt der Bronchantit: $2 CuSO^4 + 5 Cu(OH)^2$, welcher sich im Mineralreiche in grünen rhombischen Tafeln findet, ferner das in der Technik als Malerfarbe verwendete Casselmann'sche Grün, welches der Formel $CuSO^4 + 3 Cu(OH)^2 + 4 H^2O$ entspricht. Letztere Verbindung entsteht durch Vermischen siedender Lösungen von Kupfervitriol und Kaliumacetat.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Kupfersulfat unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit auf, aus welcher bei genügender Concentration Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2 H^2O$, auskrystallisirt, während freie Schwefelsäure in Lösung bleibt.

Sowohl das wasserfreie, als auch das wasserhaltige, gepulverte Kupfersulfat absorbiren unter Wärmeentwickelung 2 Molecüle Chlorwasserstoff, indem Kupferchlorid und freie Schwefelsäure gebildet werden. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Kupfersulfats, um aus Gasgemengen Chlorwasserstoff zu entfernen, z. B. bei gewissen Bestimmungsmethoden des Kohlensäureanhydrids etc. Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert das Kupfersulfat Doppelsalze, welche isomorph mit denen sind, welche das Magnesium-, Zink- und Ferrosulfat mit den gleichen Salzen liefern, z. B.: $CuSO^4 + K^2SO^4 + 6 H^2O$, $CuSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6 H^2O$ etc.

Lässt man den Kupfervitriol aus einer Lösung krystallisiren, welche gleichzeitig Eisenoxydul-, Magnesium- oder Zinksulfat enthält, so scheiden sich isomorphe Mischungen von Kupfersulfat mit diesen Salzen, sogenannte gemischte Vitriole, aus. Ueberwiegt in diesen Lösungen der Gehalt an Kupfersulfat, so entstehen trikline Krystalle von der Form des Kupfervitriols, welche 5 Mol. Wasser enthalten, ist dagegen ein Ueberschuss der Sulfate des Eisens, Magnesiums oder Zinks vorhanden, so resultiren monokline oder rhombische Krystalle von der Form letzterer Sulfate, welche 7 Mol. Wasser enthalten.

Der Kupfervitriol findet ausser zu arzneilichen Zwecken eine ausgedehnte technische Verwendung, so z. B. in der Färberei, in der Kattundruckerei, in der Galvanoplastik, zur Herstellung von Kupferfarben, zum Imprägniren, Kälken des Saatgetreides, zu galvanischen Batterien etc.

Specifisches Gewicht wässeriger Kupfersulfatlösung bei 15° nach Gerlach:

Proc. $CuSO^4 + 5H^2O$:	5	10	15	20	25	30
Specifisches Gewicht:	1,0319	1,0649	1,0993	1,1345	1,1738	1,2146

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des reinen Kupfervitriols ergiebt sich zunächst durch die unter *Cuprum sulfuricum crudum* erörterten Kennzeichen, weiter wird sie an folgendem Verhalten erkannt: 1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates werden in der 10fachen Menge Wassers gelöst, die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht und aus derselben das Kupfer vollständig durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat (A), welches nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers erhalten wird, hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand: fremde Salze —, ebensowenig verursache ein Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium eine Trübung oder Fällung: Eisen, Zink etc.

Wollte man entscheiden, ob die durch Ammoniak- und Schwefelammoniumzusatz in obigem Filtrate (A) verursachte Trübung nur von Eisen oder gleichzeitig von Eisen und Zink herrühre, so würde man einen Theil desselben, nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum, zur Oxydirung des etwa vorhandenen Eisens mit etwas Salpetersäure zu kochen und dann die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse zu versetzen haben. Ein hierbei entstehender brauner, flockiger, sich vielleicht erst nach einiger Zeit abscheidender Niederschlag beweist die Anwesenheit des Eisens. Filtrirt man den etwa entstandenen Eisenniederschlag ab, so kann in dem Filtrate (B) das Zink durch Zusatz von etwas Schwefelammonium erkannt werden: weisse Trübung, die sich meist erst nach längerem Stehen in Flocken absetzt.

Behufs specieller Prüfung auf Magnesium- und Calciumsulfat versetze man einen Theil des ammoniakalischen Filtrates (B) mit Natronphosphatlösung. Bei Abwesenheit jener Verbindungen tritt weder sofort, noch nach längerer Zeit eine Trübung oder krystallinische Fällung ein.

Kupfer-Ammoniumsulfat: [$CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O$].

(In 100 Thln., CuO: 32,30, SO^3: 32,63, NH^3: 27,73, H^2O: 7,34.)

Syn.: *Cuprum sulfuricum ammoniatum*, *Cuprum sulfuricum ammoniacale*, *Ammonium cuprico-sulfuricum*, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Geschichtliches. Das Kupfer-Ammoniumsulfat ist zuerst von Stisser in Helmstedt im Jahre 1693 bereitet und als *Arcanum epilepticum* arzneilich angewendet worden.

Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich zunächst ein blauer Niederschlag von Basisch-Kupfersulfat aus, welcher sich bei weiterem Zusatze von Ammoniakflüssigkeit zu einer intensiv lasurblauen Flüssigkeit wieder auflöst. Letztere enthält Kupfer-Ammoniumsulfat, welches sich bei längerem Stehen oder nach dem Ueberschichten mit starkem Alkohol daraus in durchsichtigen, lasurblauen Krystallen abscheidet.

Darstellung. 1 Thl. reines Kupfersulfat werde in 3 Thln. officinellen Salmiakgeistes (von 10 Proc. NH^3) gelöst und alsdann die klare, nöthigenfalls

durch Asbest filtrirte Flüssigkeit unter Umrühren mit 6 Thln. Alkohol versetzt. Der hierdurch entstandene blaue, krystallinische Niederschlag werde auf einem Filter gesammelt, nach dem Abtropfen gepresst und zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen werde das Präparat sofort in gut verschliessbare Gefässe gebracht und im Dunkeln aufbewahrt.

Eigenschaften. Das in vorstehender Weise bereitete Kupfer-Ammoniumsulfat bildet ein lasurblaues, krystallinisches Pulver. Beim Ueberschichten der ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Alkohol resultirt das Präparat in durchsichtigen, lasurblauen, rhombischen Prismen.

Bei der Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefässen, schneller noch beim Liegen an der Luft, erleidet das Kupfer-Ammoniumsulfat eine Zersetzung, indem Ammoniak und Wasser entweichen und ein Gemenge basischer Sulfate zurückbleibt. Wird das Präparat auf 150° erwärmt, so verbleibt eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung: $CuSO^4 + 2NH^3$. Bei 260° findet eine weitere Zersetzung des Kupfer-Ammoniumsulfats statt, als deren Endproduct wasserfreies Kupfersulfat resultirt.

Das Kupfer-Ammoniumsulfat kann aufgefasst werden als Kupfervitriol: $CuSO^4 + 5H^2O$, in dem 4 Mol. Krystallwasser durch 4 Mol. NH^3 ersetzt sind: $CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O$, oder auch als eine Doppelverbindung von Ammoniumsulfat mit Cuprammoniumoxyd, d. h. Ammoniumoxyd: $(NH^4)^2O$, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Kupfers ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}SO^4 + \left.\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}\right\}CuO.$$

Die Verbindung $CuSO^4 + 2NH^3$ kann als Ammoniumsulfat betrachtet werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Kupfer ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}NH^3\\NH^3Cu\end{matrix}\right\}SO^4$.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $CuSO^4 + 5NH^3$ wird gebildet durch Ueberleiten von trocknem Ammoniakgase über entwässerten Kupfervitriol.

Das Kupfer-Ammoniumsulfat: $CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O$, löst sich in $1^1/_2$ Thln. kalten Wassers zu einer tiefblauen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung von Basisch-Kupfersulfat getrübt wird.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupfer-Ammoniumsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und die vollkommene Löslichkeit desselben in $1^1/_2$ Thln. Wasser. Die normale Zusammensetzung des Präparates ergiebt sich durch den Gewichtsverlust, welchen dasselbe bei sehr schwachem Glühen erleidet. Derselbe betrage 35,1 Proc.

Cuprum aluminatum.

Lapis divinus.

Unter der Bezeichnung *Cuprum aluminatum* gelangt eine bläulich-weisse, kampherartig riechende Masse zur arzneilichen Anwendung, welche aus einem Gemische von Kupfervitriol, Salpeter, Alaun und Kampher besteht.

Darstellung. Ein Gemisch aus je 16 Thln. reinen Kupfervitriols, Kaliumnitrats und Kaliumalauns werde fein gepulvert und in einem Porcellanschälchen bei mässigem Feuer geschmolzen. Der geschmolzenen, vom Feuer entfernten Masse werde alsdann noch 1 Thl. zerriebener Kampher, welcher zuvor mit 1 Thl. gepulverten Alauns gemischt war, schnell zugemischt und dann die Masse in ein Porcellangefäss ausgegossen.

Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Es löse sich in 16 Thln. kalten Wassers bis auf einen unbedeutenden Rückstand.

Kupfernitrat: $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$.

(In 100 Thln. Cu: 26,20, N: 11,61, O: 39,80, H^2O: 22,39 oder CuO: 32,83 N^2O^5: 44,78, H^2O: 22,39).

Syn.: *Cuprum nitricum, Cuprum oxydatum nitricum*, salpetersaures Kupferoxyd, salpetersaures Kupfer.

Geschichtliches. Das Kupfernitrat ist bereits von Glauber im Jahre 1648 durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure bereitet worden.

Das Kupfernitrat wird erhalten durch Auflösen von metallischem Kupfer, von Kupferoxyd oder von Basisch-Kupfercarbonat in verdünnter Salpetersäure.

Darstellung. In einem geräumigen Kolben übergiesse man 1 Thl. zerkleinertes metallisches Kupfer (Drehspäne oder Schnitzel) mit 9 Thln. officineller reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) und erwärme das Gemisch gelinde im Sandbade. Sobald die Einwirkung der Salpetersäure etwas nachlässt, erwärme man etwas stärker und fahre damit so lange fort, bis alles Kupfer gelöst ist:

$3Cu$	+	$8HNO^3$	=	$3Cu(NO^3)^2$	+	$2NO$	+	$4H^2O$
Kupfer		Salpetersäure		Kupfernitrat		Stickoxyd		Wasser
(189,6)		(504 = 1680 von 30 Procent)						

Da das Stickoxyd, welches bei dem Auflösen des Kupfers in Salpetersäure gebildet wird, bei der Berührung mit der Luft sich in orangefarbene Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt, so nehme man die Operation an einem gut ventilirten Orte vor.

Ist das Kupfer von der Salpetersäure gelöst, so verdünne man die Flüssigkeit mit dem gleichen Gewichte destillirten Wassers, filtrire, dampfe dieselbe in einer Porcellanschale bis zur Salzhaut ein und lasse hierauf erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind, nach dem vollständigen Abtropfen auf einem Trichter zwischen Fliesspapier oder besser zwischen porösen Thonplatten wiederholt zu pressen, alsdann an einem mässig warmen, trockenen Orte schnell zu trocknen und hierauf so bald als möglich in wohl verschliessbare Gefässe zu bringen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine weitere Krystallisation von Kupfernitrat erzielt werden.

Die kleinen Mengen von Eisen, welche in dem metallischen Kupfer enthalten sind, verbleiben bei dieser Bereitungsmethode in den letzten Antheilen der Mutterlauge.

Will man das Kupfernitrat nicht in losen Krystallen, sondern nur als ein krystallinisches Pulver gewinnen, so dampfe man zunächst die salpetersaure Lösung unter Umrühren (besonders zuletzt) im Wasser- oder Sandbade zur Trockne ein, um noch etwa vorhandene freie Salpetersäure möglichst zu verjagen, löse den Rückstand in der 3- bis 4fachen Menge Wassers auf und ent-

ferne aus der so erhaltenen Lösung das Eisen auf dieselbe Weise, wie es unter *Cuprum sulfuricum purum* angegeben ist. Die eisenfreie Lösung werde alsdann filtrirt, mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt, hierauf unter Umrühren, bei mässiger Wärme, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und schliesslich an einem trockenen, lauwarmen Ort (30° bis 40°) so lange bei Seite gestellt, bis sich die Masse in ein bröckliches Pulver verwandelt hat. Letzteres werde dann in wohl verschliessbare Gefässe gebracht.

Soll das salpetersaure Kupfer nur zur Darstellung von Kupferoxyd verwendet werden, so genügt es, die eisenfreie Lösung desselben direct im Sandbade zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand alsdann zu glühen (s. S. 869).

Da 1 Atom Kupfer (63,2 Gew.-Thle.) 1 Molecül Kupfernitrat [241,2 Gew.-Thle. $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$] liefert, so wird 1 Gew.-Thl. reines metallisches Kupfer theoretisch 3,81 Gew.-Thle. dieses Salzes als Ausbeute ergeben:

$$63,2 : 241,2 = 1 : x; \; x = 3,81.$$

In praxi beträgt die Ausbeute etwas weniger (s. S. 876).

Eigenschaften. Das Kupfernitrat: $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$, bildet tief blaue Prismen von ätzend metallischem Geschmacke, welche in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Bei niedriger Temperatur krystallisirt das Kupfernitrat in tafelförmigen Krystallen, welche 6 Mol. Wasser enthalten: $Cu(NO^3)^2 + 6H^2O$. An feuchter Luft zerfliessen die Krystalle. Das wasserfreie Kupfernitrat ist nicht bekannt, da das krystallisirte Salz schon bei 100° neben Wasser Salpetersäure abgiebt und sich in Folge dessen theilweise in ein grünes basisches Salz verwandelt. Bei Glühhitze geht das Kupfernitrat in Kupferoxyd (s. S. 869) über.

In concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst sich das Kupfernitrat mit tief blauer Farbe in Gestalt von Kupfer-Ammoniumnitrat: $Cu(NO^3)^2 + 4NH^3$.

Das Kupfernitrat findet in der Färberei und in der Kattundruckerei, sowie zur Darstellung von Kupferoxyd Verwendung.

Die Prüfung des Präparates werde in gleicher Weise wie die des reinen Kupfersulfats auf Eisen-, Zink-, Calcium-, Magnesium- und Alkaliverbindungen ausgeführt.

Spec. Gew. der wässerigen Kupfernitratlösung nach Franz bei 17,5° C.:

Proc. $Cu(NO^3)^2$:	5	10	15	20	25	30
Spec. Gew.:	1,0452	1,0942	1,1442	1,2036	1,2644	1,3298

Kupferphosphat: $Cu^3(PO^4)^2 + 3H^2O$, scheidet sich als ein blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, wenn man zu überschüssiger Kupfersalzlösung gewöhnliches Natriumphosphat setzt.

Im Mineralreiche finden sich mehrere basische Kupferphosphate, z. B.: Libethenit: $4CuO . P^2O^5 + H^2O$, Tagilit: $4CuO . P^2O^5 + 3H^2O$, Ehlit: $5CuO . P^2O^5 + 3H^2O$, Phosphorchalcit oder Pseudomalachit: $6CuO . P^2O^5 + 3H^2O$.

Kupferarsenit, Arsenigsaures Kupfer: $CuHAsO^3$, findet als Scheele'sches Grün oder schwedisches Grün Verwendung. Dasselbe wird als zeisiggrüner Niederschlag durch Fällung von Kupfervitriollösung mit arenigsaurem Kalium erhalten.

Eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer ist in dem Schweinfurter Grün enthalten.

Kupferarsenat, Arsensaures Kupfer: $Cu^3(AsO^4)^2 + 4H^2O$, entsteht als ein blauer, amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen der Lösungen von Kupfervitriol und von arsensaurem Alkali. Aus der Lösung des Kupfercarbonats in wässeriger Arsensäure scheiden sich beim Stehen blaue Blättchen der Verbindung $CuHAsO^4 + H^2O$ ab, welche durch kochendes Wasser in Olivenit (s. unten) verwandelt werden.

Im Mineralreiche findet sich das arsensaure Kupfer in Gestalt mehrerer basischer Salze, z. B. als Olivenit: $4CuO.As^2O^5 + H^2O$, Euchroit: $4CuO.As^2O^5 + 7H^2O$, Abichit oder Strahlerz: $6CuO.As^2O^5 + 3H^2O$, Chalkophillit oder Kupferglimmer: $6CuO.As^2O^5 + 12H^2O$.

Kupferborat scheidet sich als ein grüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung aus beim Vermischen von Kupfersulfat und Boraxlösung.

Kupfercarbonat.

Ein neutrales Kupfercarbonat: $CuCO^3$, ist bis jetzt nicht bekannt. Von den Basisch-Kupfercarbonaten finden sich zwei in grösserer Menge im Mineralreiche, nämlich der Malachit: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$ und der Azurit oder Kupferlasur: $2CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Der Malachit findet sich besonders im Ural und in Sibirien in smaragdgrünen, monoklinen Krystallen vom specif. Gewichte 3,7 bis 4,0, oder in derben, grünen, gestreiften und gebänderten Massen. Wegen seiner schön grünen Farbe und seiner Politurfähigkeit findet der Malachit Verwendung zur Herstellung von Schmucksachen, Vasen, Tischplatten etc. Die unansehnlichen Stücke dienen zur Herstellung von metallischem Kupfer. Eine gleiche Zusammensetzung wie der Malachit besitzt auch der grüne Ueberzug, welcher sich auf metallischem Kupfer und dessen Legirungen bildet, wenn dasselbe mit Luft und Wasser in Berührung kommt (edler Grünspan; *Aerugo nobilis*). Dasselbe gilt von dem blau-grünen Niederschlage, welcher durch Kalium- oder Natriumcarbonat in der erwärmten Lösung eines Kupfersalzes hervorgerufen wird (s. unten).

Das sogenannte Mineralgrün des Handels besteht aus gemahlenem Malachit oder aus gefälltem Basisch-Kupfercarbonat.

Der Azurit oder Kupferlasur kommt zusammen mit dem Malachit in tief blauen, monoklinen Krystallen vom specif. Gewichte 3,5 bis 3,88 oder in derben, dichten Massen vor. Auch der Kupferlasur dient, ähnlich wie der Malachit, zur Herstellung von Schmuckgegenständen etc. Im fein gepulverten Zustande kommt dieses Mineral unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe im Handel vor.

Basisch-Kupfercarbonat: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

(In 100 Thln., CuO: 71,87, CO^2: 19,96, H^2O: 8,17.)

Syn.: *Cuprum carbonicum, Cuprum subcarbonicum, Cuprum oxydatum carbonicum*, basisches kohlensaures Kupfer.

Geschichtliches. Das Basisch-Kupfercarbonat lehrte bereits Geber (8. Jahrhundert) durch Fällen einer Kupferlösung mit Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) bereiten.

Darstellung. In einem blanken kupfernen Kessel erhitze man eine Lösung von 12 Thln. reinen, krystallisirten Natriumcarbonats in 50 Thln. Wasser auf etwa 50° bis 60° und giesse in dieselbe in einem dünnen Strahle eine 50° bis 60° warme Lösung von 10 Thln. reinen Kupfervitriols in 100 Thln. Wasser unter Umrühren ein:

$$\underset{\substack{\text{Kupfersulfat} \\ (498,4)}}{2(CuSO^4 + 5H^2O)} + \underset{\substack{\text{Natriumcarbonat} \\ (572)}}{2(Na^2CO^3 + 10H^2O)} = \underset{\substack{\text{Basisch-Kupfercarbonat} \\ (220,4)}}{CuCO^3 + Cu(OH)^2}$$

$$+ \underset{\text{Natriumsulfat}}{2Na^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-} \\ \text{anhydrid}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{29H^2O}$$

Hierauf prüfe man die Mischung, ob sie noch schwach alkalisch reagirt, andernfalls füge man noch so viel Natriumcarbonatlösung zu, bis diese Reaction eintritt, und lasse dann den entstandenen Niederschlag bei mässiger Wärme so lange stehen, bis er sich krystallinisch abgesetzt hat. Ist dies eingetreten, so giesse man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst ab, und rühre dann denselben wiederholt mit heissem Wasser an, um nach jedesmaligem Absetzen die klare Flüssigkeit durch Abgiessen von dem Niederschlage zu trennen. Schliesslich sammle man das Basisch-Kupfercarbonat auf einem Filter oder Colatorium und wasche es noch so lange mit heissem Wasser aus, bis im Filtrate durch Chlorbaryum keine Reaction auf Schwefelsäure mehr eintritt. Hierauf presse man den Niederschlag und trockne denselben.

Die Natriumcarbonat- und Kupfersulfatlösung dürfen nicht zu heiss mit einander gemischt werden, da sonst der Niederschlag von Basisch-Kupfercarbonat missfarbig wird.

Da nach obigen Gleichungen 498,4 Thle. Kupfervitriol 220,4 Thle. Basisch-Kupfercarbonat liefern, so werden aus 10 Thln. Kupfervitriol theoretisch 4,42 Thle. Basisch-Kupfercarbonat erhalten werden:

$$498,4 : 220,4 = 10 : x; \; x = 4,42.$$

Eigenschaften. Das durch Fällung bereitete Basisch-Kupfercarbonat bildet ein blaugrünes, körnig-krystallinisches, bisweilen auch amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich jedoch leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniakflüssigkeit auflöst. Auch von saurem Kalium- und Natriumcarbonat wird das Basisch-Kupfercarbonat bei gelinder Wärme zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, aus der sich allmälig Doppelverbindungen von Kupfer- und Alkalicarbonat abscheiden, z. B. $Na^2CO^3 + CuCO^3 + 3H^2O$, Kupfer-Natriumcarbonat.

In concentrirter Lösung von Ammoniumcarbonat löst sich das Basisch-Kupfercarbonat mit tief blauer Farbe auf. Alkohol scheidet aus dieser Lösung blaue prismatische Krystalle von Kupfer-Ammoniumcarbonat: $CuCO^3 + 2NH^3$ oder $(NH^3)^2Cu . CO^3$, ab.

Bei 150° erleidet das gefällte Basisch-Kupfercarbonat noch keine Veränderung, indem es erst bei 200° den Gehalt an Kohlensäureanhydrid und über 300° den an Wasser vollständig verliert. Der schliesslich verbleibende Rückstand besteht aus Kupferoxyd. Beim Kochen mit Wasser nimmt das Basisch-Kupfercarbonat allmälig eine braune Farbe an.

Prüfung. Das Basisch-Kupfercarbonat werde in gleicher Weise wie das Kupferoxyd (s. S. 871) auf einen Gehalt an Eisen-, Zink-, Calcium- und Alkaliverbindungen geprüft.

Kupfersilicat, kieselsaures Kupfer findet sich im Mineralreiche als Dioptas oder Kupfersmaragd: $CuSiO^3 + H^2O$, und als Kieselkupfer

oder Kupfergrün (Kieselmalachit, Chrysokoll): $CuSiO^3 + 2 H^2O$. Künstlich wird Kupfersilicat als blaugrüner Niederschlag erhalten beim Zusammenmischen von Kupfersulfat und Wasserglaslösung.

Kupferstannat, zinnsaures Kupfer: $CuSnO^3$, dargestellt durch Fällung von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natrium, findet als Gentele's Grün technische Verwendung.

Kupferchromat: $3 CuO, CrO^3 + 2 H^2O$, scheidet sich als brauner Niederschlag aus beim Vermischen siedender Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumchromat.

Schwefelverbindungen des Kupfers.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Kupfer in zwei Verhältnissen:

Cu^2S: Kupfersulfür,
CuS: Kupfersulfid.

Kupfersulfür, Cuprosulfid: Cu^2S, kommt im Mineralreiche vor als Kupferglanz in bleigrauen, metallglänzenden, rhombischen, meist tafelförmigen Krystallen vom spec. Gewichte 5,97. Künstlich wird dasselbe als eine schwarzgraue Masse erhalten durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Schwefel im Verhältniss von 4 : 1, oder durch Glühen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrome.

Das Kupfersulfür findet sich ferner in der Natur in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, so z. B. mit Schwefeleisen als Kupferkies: $Cu^2S + Fe^2S^3$. und als Buntkupfererz: $3 Cu^2S + Fe^2S^3$; mit Schwefelsilber als Kupfersilberglanz: $Cu^2S + Ag^2S$; mit Schwefelantimon als Kupferantimonglanz: $Cu^2S + Sb^2S^3$; mit Schwefeleisen, Schwefelantimon, Schwefelzink, Schwefelsilber etc. in den Fahlerzen.

Kupfersulfid, Cuprisulfid: CuS, findet sich nur ziemlich selten in der Natur als Kupferindig oder Covellit in dunkelblauen, hexagonalen Krystallen vom specif. Gewicht 5,6 oder in derben Massen. Künstlich wird dasselbe als eine blaue Masse erhalten durch Erhitzen von fein vertheiltem Kupfer mit überschüssigem Schwefel auf 450°.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kupferoxydsalzes wird das Kupfersulfid als ein blauschwarzer, an der Luft sich leicht oxydirender Niederschlag erhalten.

Das natürlich vorkommende und das auf trockenem Wege künstlich dargestellte Kupfersulfid finden in feiner Vertheilung als Oelblau oder Vernet's Blau Verwendung.

Stickstoffkupfer, Kupfernitrid, entsteht als dunkelgrünes Pulver beim Leiten von Ammoniak über glühendes Kupfer.

Phosphorkupfer wird gebildet beim Eintragen von Phosphor in geschmolzenes Kupfer. Aus dem auf diese Weise gebildeten Phosphorkupfer lassen sich durch Zusammenschmelzen mit Kupfer Legirungen von bestimmtem Phosphorgehalt gewinnen. Bei geringem Phosphorgehalte ist das Kupfer noch roth gefärbt, bei grösserem Phosphorgehalte (über 4 Proc.) ist es stahlgrau bis silberweiss. Phosphorhaltiges Kupfer ist leichter schmelzbar als reines Kupfer, aber bei weitem härter und zäher als letzteres.

Arsenkupfer. Kupfer und Arsen verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen. Ein Arsengehalt färbt das Kupfer weiss und macht es sehr spröde (kalt- und rothbrüchig). Cu^5As^2 scheidet sich als glänzende schwarze Masse

ab beim Erhitzen von salzsaurer Arsenigsäureanhydridlösung mit Kupferfolie (vergl. S. 357). $Cu^{18}As^{2}$ kommt natürlich als Whitneyit, $Cu^{12}As^{2}$ als Algodonit vor.

Quecksilber, Hg.

Atomgewicht 200, Moleculargewicht 200, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das metallische Quecksilber — *Hydrargyrum*, *Argentum vivum*, *Mercurius vivus* — war schon im Alterthume, jedoch später als Gold und Silber, bekannt. Dasselbe wird zuerst in den Schriften von Aristoteles (4. Jahrhundert v. Chr.) und von Theophrast (um 300 v. Chr.) erwähnt. Letzterer beschreibt die Bereitungsweise des flüssigen Silbers aus dem Zinnober. Die Bezeichnung *Hydrargyrum*, abgekürzt: Hg, ist abgeleitet von ὑδράργυρος (ὕδωρ Wasser und ἄργυρος Silber).

Die Römer nannten das Quecksilber *Argentum vivum*, wogegen die Alchemisten die Bezeichnung *Mercurius vivus* einführten, um dadurch auf die Flüchtigkeit und Beweglichkeit desselben hinzuweisen.

Obschon das Quecksilber im Mittelalter bereits in ausgedehnterem Maasse, theils zu arzneilichen Zwecken, theils zu Versuchen der Herstellung edler Metalle verwendet wurde, war doch die Kenntniss der chemischen Natur dieses Körpers bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts eine sehr mangelhafte, indem bis dahin das Quecksilber nur als ein metallähnlicher Körper, nicht aber als ein Metall selbst betrachtet wurde.

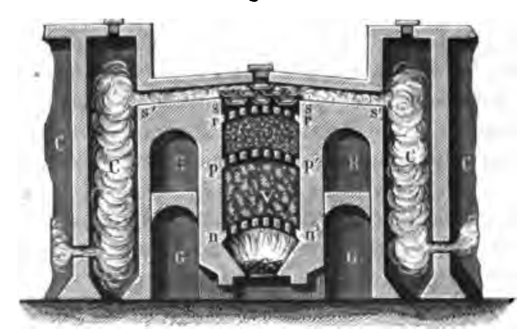
Vorkommen. Das Quecksilber findet sich im Mineralreiche nur in geringer Verbreitung, und zwar kommt es theils gediegen, theils in Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Schwefel, vor. Im gediegenen Zustande — Jungfern-Quecksilber — findet sich das Quecksilber in Gestalt von kleineren oder grösseren Tröpfchen, welche in den Gesteinsmassen, besonders in den Quecksilbererzen, eingesprengt sind. Beträchtlicher als im gediegenen Zustande ist das Vorkommen des Quecksilbers in Verbindung mit Schwefel: Zinnober. In Verbindung mit Chlor bildet das Quecksilber das seltene Mineral Quecksilberhornerz: $Hg^{2}Cl^{2}$, in Verbindung mit Jod den Coccinit: HgJ^{2}, legirt mit Silber und Gold das Silberamalgam und das Goldamalgam, in Verbindung mit Selen das Selenquecksilber: HgSe. Auch in einigen Fahlerzen, sowie in einigen rheinischen und spanischen Zinkblenden ist das Quecksilber gefunden worden.

Gediegen und als Zinnober kommt das Quecksilber in grösserer Menge vor bei Idria in Krain; bei Almaden in Spanien; bei Mörsfeld und Moschellandsberg in Rheinbayern; in einigen Gegenden Kärnthens, Steiermarks, Böhmens, Ungarns, Siebenbürgens; in Nevada und Utah in den Vereinigten Staaten; in Huancavelica in Peru; in Neu-Almaden, Neu-Idria, Euriqueta, St. Carlos,

Sulphur-Bank bei Clear-Lake, Redington in Californien; in Mexiko, in Neu-Süd-Wales, auf Borneo, in China, in Japan, am Ural etc.

Darstellung. Die Hauptmenge des im Handel befindlichen metallischen Quecksilbers wird aus dem Zinnober bereitet. In Idria wird zu diesem Behufe das zinnoberhaltige Gestein in Oefen geröstet, welche auf beiden Seiten mit einer Anzahl von Condensationskammern in Verbindung stehen (Fig. 150), in denen sich die Quecksilberdämpfe verdichten. Das Schwefelquecksilber (Zinnober) zerfällt hierbei in Quecksilber und Schwefligsäureanhydrid:

Fig. 150.



$$HgS + 2O = Hg + SO^2.$$

Um die letzten Spuren von Quecksilberdampf zu verdichten, lässt man auf beiden Seiten durch die letzte Kammer Wasser fliessen.

In einer ähnlichen Weise wie in Idria geschieht auch die Gewinnung des Quecksilbers in den Bergwerken Californiens.

Fig. 151.



In Almaden geschieht die Condensation der Quecksilberdämpfe in conischen oder birnförmigen Thongefässen — Aludeln —, welche in einander gesteckt sind und so lange Reihen, sogenannte Aludelnschnüre (Fig. 151), bilden.

In Böhmen (Horzowitz) wird der mit Thoneisenstein gemengt vorkommende Zinnober mit Eisenhammerschlag (Eisenoxyduloxyd) in glockenförmigen Oefen geglüht und das auf diese Weise neben Schwefeleisen und Schwefligsäureanhydrid gebildete Quecksilber unter Wasser verdichtet.

In der Rheinpfalz glühte man früher das zinnoberhaltige Erz mit Aetzkalk in eisernen Retorten, wobei Schwefelcalcium, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium zurückblieben, während Quecksilber dampfförmig entwich und unter Wasser in thönernen Vorlagen verdichtet wurde. Gegenwärtig wird in der Rheinpfalz kaum noch Quecksilber gewonnen. Dagegen wird in Oberhausen (Rheinprovinz) Quecksilber in beschränktem Maasse dargestellt. Bei der dort stattfindenden Röstung quecksilberhaltiger Zinkblenden in Muffelöfen resultirt ein Flugstaub mit einem Gehalte von 6 bis 8 Proc. Quecksilber, ebenso enthält der Schlamm der Bleikammern, in welche das hierbei gebildete Schwefligsäureanhydrid, behufs Gewinnung von Schwefelsäure, eingeführt wird, ca. 4 Proc. Quecksilber. Aus beiden Materialien wird Quecksilber durch Destillation mit Aetzkalk gewonnen.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber wird durch dicke Leinwandsäcke filtrirt und alsdann meist in schmiedeeisernen Flaschen, seltener in ledernen Schläuchen oder in Bambusrohr in den Handel gebracht. Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält kleinere oder grössere Mengen von Verunreinigungen mit anderen Me-

tallen, z. B. Blei, Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth. Derartig verunreinigtes Quecksilber bedeckt sich leicht mit einem grauen Häutchen, welches aus den Legirungen der fremden Metalle mit Quecksilber — Amalgamen — besteht. Die Verunreinigungen des Quecksilbers mit anderen Metallen verursachen auch, dass das Quecksilber beim Laufen über weisses Papier nicht in runden, glänzenden Tröpfchen fliesst, sondern einen Schweif nach sich zieht und gleichzeitig auch das Papier beschmutzt.

Um das Quecksilber von Staub und ähnlichen Verunreinigungen zu befreien, genügt es, dasselbe durch einen trockenen Trichter, welcher lose mit Watte verstopft ist, zu filtriren. Soll dagegen das metallische Quecksilber von den metallischen Verunreinigungen befreit werden, so ist die Reinigung auf andere Weise zu bewirken. Zu diesem Behufe unterwirft man das zu reinigende Quecksilber der Destillation in einer eisernen Retorte, nachdem man es zuvor mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt hat, um das Ueberspritzen möglichst zu vermeiden.

Bequemer als diese Reinigungsmethode auf trockenem Wege ist die Reinigung des Quecksilbers auf nassem Wege. Letztere kann in folgender Weise zur Ausführung gelangen:

a) Das zu reinigende Quecksilber wird in einer starkwandigen, verschliessbaren Flasche mit einem gleichen Volum reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), welche zuvor mit einem gleichen Gewichte Wassers gemischt ist, übergossen und damit 24 Stunden, unter zeitweiligem Umschütteln, bei Seite gestellt. Die fremden Metalle, welche in dem zu reinigenden Quecksilber enthalten sind, werden hierbei durch die Salpetersäure theils direct als Nitrate gelöst und so aus dem Quecksilber entfernt, theils setzen sie sich mit dem gleichzeitig entstehenden Quecksilberoxydulnitrat derartig um, dass etwa vorhandenes Silber, Kupfer, Blei, Wismuth unter Ausscheidung von Quecksilber in lösliche Nitrate übergehen, Antimon und Zinn aber in Oxyde, welche leicht durch Abspülen und Filtriren zu entfernen sind, verwandelt werden, z. B.:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2\,Ag = 2\,AgNO^3 + 2\,Hg$$

Quecksilberoxydulnitrat — Silber — Silbernitrat — Quecksilber

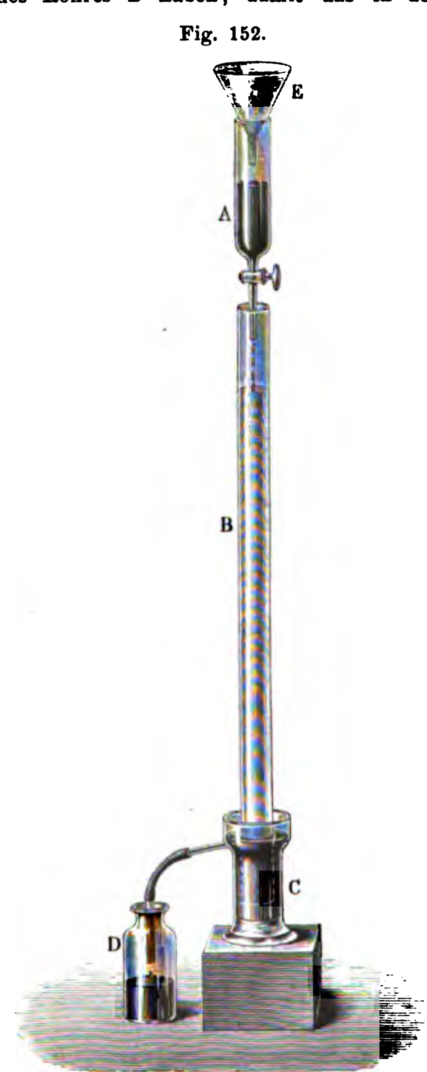
Nach Verlauf von 24 Stunden trennt man das Quecksilber mittelst eines Scheidetrichters von der sauren Flüssigkeit (*A*) und wäscht es wiederholt mit destillirtem Wasser, bis es keine saure Reaction mehr zeigt. Hierauf trenne man das Metall von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters und filtrire es durch einen lose mit Baumwolle verstopften Trichter oder durch ein durchstochenes Filter von dickem Filtrirpapier.

Die saure Flüssigkeit (*A*) kann zur Reinigung einer weiteren Quantität Quecksilbers Verwendung finden. Um schliesslich das in derselben gelöste Quecksilber wieder zu gewinnen, füge man Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu, sammele den entstandenen Niederschlag, wasche ihn aus, und unterwerfe ihn, nach dem Trocknen, in einer eisernen Retorte der Destillation.

Behufs Reinigung grösserer Quantitäten von Quecksilber, namentlich, wenn dieselbe häufiger vorkommt, empfiehlt sich die Anwendung des von L. Meyer empfohlenen Verfahrens: Aus dem Gefässe *A* (Fig. 152 a. f. S.) fliesst das zu reinigende Quecksilber in einem sehr dünnen Strahle in das 1 bis $1^1/_2$ m lange,

etwa 3 cm weite, mit mässig verdünnter Eisenchloridlösung gefüllte Rohr *B*, dessen unteres, offenes Ende in dem wenig weiteren Cylinder *C* durch Quecksilber abgesperrt ist. Dieser Cylinder *C* muss wenigstens $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ der Höhe des Rohres *B* haben, damit das in dem Cylinder befindliche Quecksilber der Eisenchloridlösung das Gleichgewicht hält. Der Cylinder *C* hat oben eine Erweiterung mit seitlichem Abflussrohre, um das abfliessende reine Quecksilber nach der untergestellten Flasche zu leiten. Das aus der unteren Spitze von *A*, die nicht in die Eisenlösung eintauchen darf, ausfliessende Quecksilber kommt, nachdem es durch die Eisenchloridlösung gefallen ist, unten in sehr kleinen Tröpfchen an, welche nicht gleich zusammenfliessen, weil sie von einer dünnen Haut von Quecksilberchlorür oder Subchlorür umgeben sind. Der Druck der nachfolgenden Quecksilberkügelchen presst sie aber zusammen, so dass in den engen Zwischenraum zwischen *B* und *C* nur reines Metall gelangt, welches in dem Maasse in das untergestellte Gefäss *D* abfliesst, wie oben aus *A* unreines Quecksilber nachfliesst.

Fig. 152.



Sehr schmutziges Quecksilber ist vor dem Einbringen in *A* durch Baumwolle zu filtriren. Ist das Quecksilber bei einmaligem Durchfliessen noch nicht genügend rein, so wiederhole man die Operation.

Ist nach längerem Gebrauche das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt, so saugt man mittelst einer Pipette einen Theil der Lösung ab und ersetzt sie durch frische. Durch die Einwirkung des Eisenchlorids werden die fremden Metalle in Chlorverbindungen verwandelt, welche zum Theil in Lösung gehen, zum Theil sich mit etwas Quecksilberchlorür in dem unteren Ende von *B* allmälig absetzen.

Vollkommen chemisch reines Quecksilber gewinnt man durch Destillation von chemisch reinem (künstlich gewonnenem) Zinnober, welchen man mit dem gleichen Gewichte Eisenfeile oder Aetzkalk gemischt hat. In ersterem Falle wird neben metallischem Quecksilber Schwefeleisen, in

dem letzteren Schwefelcalcium, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium gebildet.

Auch durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Eisenfeile lässt sich reines Quecksilber erhalten, wogegen durch Destillation von Quecksilberoxyd nur ein zähflüssiges, oxydhaltiges Metall erhalten wird, da ein Theil des entweichenden Quecksilbers durch den gebildeten Sauerstoff wieder oxydirt wird.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur ein flüssiges, stark glänzendes, silberweisses Metall, welches in sehr dünnen Schichten mit violett-blauer Farbe durchsichtig ist. Das specifische Gewicht des reinen Quecksilbers beträgt bei 0° 13,595, bei 15° C. 13,573. Bei — 39,4° C. erstarrt es unter starker Contraction zu einer schneid- und hämmerbaren, aus regulären Octaëdern bestehenden zinnweissen Masse, deren specifisches Gewicht 14,391 beträgt. Das Quecksilber siedet bei 357,25° C. und verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf. Das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes beträgt 6,976 (Luft = 1), 100 (H = 1). Die relativ kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in zwei Volumen einer seiner vergasbaren Verbindungen enthalten ist, beträgt jedoch nicht 100, sondern 200 Gew.-Thle. Es ist somit das Atom- oder Verbindungsgewicht des Quecksilbers gleich dem doppelten Volum- oder specifischen Gewichte, oder das Quecksilbermolecül enthält nur ein Atom (s. S. 78). Das Moleculargewicht des Quecksilbers ist in Folge dessen gleich dem Atomgewichte (s. S. 82).

Trotz des hohen Siedepunktes verflüchtigt sich das Quecksilber zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, es ist daher in Anbetracht der Giftigkeit des Quecksilberdampfes beim Handtiren damit grosse Vorsicht anzuwenden. Das Quecksilber ist ein guter Leiter für Wärme und für Elektricität.

Das reine Quecksilber erleidet beim Schütteln mit Luft oder mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Enthält es dagegen fremde Metalle, so bildet sich hierbei ein graues, pulveriges Gemenge, welches aus den Oxyden jener Metalle, gemengt mit fein vertheiltem Quecksilber, besteht. Erhitzt man das Quecksilber auf eine Temperatur, welche nahe seinem Siedepunkte liegt, so verwandelt es sich langsam in Quecksilberoxyd: *Mercurius praecipitatus per se*.

Durch Schütteln mit verschiedenen Flüssigkeiten, wie mit Wasser, Terpentinöl, Aether, Essigsäure, Salmiaklösung etc., lässt sich das Quecksilber in ein graues Pulver verwandeln: *Aethiops per se*. In noch feinere Vertheilung als durch Schütteln mit Flüssigkeiten lässt sich das Quecksilber durch Reiben mit festen oder halbfesten, chemisch darauf nicht einwirkenden Substanzen überführen, so z. B. durch Reiben mit Schwefelantimon, Graphit, Kreide, Zucker, Gummi, Fett. Die graue, fein vertheilte Masse, in welche das Quecksilber hierbei übergeht, besteht jedoch nur aus sehr kleinen Quecksilberkügelchen, welche durch jene Substanzen

von einander getrennt sind, die sich daher bei Entfernung derselben wieder zu grösseren Tropfen vereinigen. Derartig fein vertheiltes Quecksilber bezeichnet man als getödtetes oder als extingirtes Quecksilber. In diesem Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Reihe von Präparaten, welche früher als *Aethiopes* (zum Theil auch jetzt noch) im arzneilichen Gebrauche waren. Derartige Präparate sind z. B. der *Aethiops antimonialis* (Schwefelantimon und Quecksilber), der *Aethiops graphiticus* (Graphit und Quecksilber), der *Aethiops cretaceus* oder das *Grey powder* (Kreide und Quecksilber), der *Aethiops saccharatus* (Zucker und Quecksilber), der *Aethiops adiposus* oder die graue Quecksilbersalbe (Fett und Quecksilber). In diesem fein vertheilten Zustande übt das Quecksilber eine sehr energische Wirkung auf den Organismus aus, während es im zusammenhängenden Zustande ohne besonders nachtheilige Folgen verschluckt werden kann. In Gestalt eines feinen grauen Pulvers wird das Quecksilber auch aus den Lösungen seiner Salze durch überschüssiges Zinnchlorür abgeschieden. In gleicher Weise wirken in der Wärme die Lösungen der schwefligen und phosphorigen Säure, der ameisensauren Salze etc.

Salzsäure und kalte Schwefelsäure greifen das Quecksilber nicht an. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Je nach der obwaltenden Temperatur entsteht hierbei Quecksilberoxydulsulfat: Hg^2SO^4, oder Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4$. Salpetersäure löst das Quecksilber leicht auf unter Entwickelung von Stickoxyd, und zwar wird durch kalte verdünnte Salpetersäure Quecksilberoxydulnitrat: $Hg^2(NO^3)^2$, durch concentrirte und durch heisse Salpetersäure Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, gebildet.

In Königswasser löst sich das Quecksilber leicht in Gestalt von Quecksilberchlorid: $HgCl^2$. Auch Chlor, Brom und Jod greifen das metallische Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur an, unter Bildung der entsprechenden Haloidverbindungen.

Durch Zusammenreiben mit Schwefel wird das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam in schwarzes Schwefelquecksilber: HgS, übergeführt, schneller vollzieht sich die Einwirkung, wenn das Gemisch erwärmt wird.

Das Quecksilber bildet ebenso wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als ein zweiwerthiges Element auftritt. In den Quecksilberoxyd- oder den Mercuriverbindungen ist nur ein Atom des zweiwerthigen Quecksilbers enthalten, während in den Quecksilberoxydul- oder Mercuroverbindungen zwei Atome Quecksilber in Gestalt einer zweiwerthigen Gruppe: $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$, vorhanden sind (vergl. Kupfer, S. 858).

Wie bereits erwähnt, ist das Quecksilber giftig, namentlich dann, wenn es sich im dampfförmigen oder fein zertheilten, extingirten Zu-

stande befindet. Bei längerem Gebrauche erzeugt es Speichelfluss, Geschwüre im Munde, Abmagerung und mehr oder minder vollständige Zerrüttung des Organismus. Auch die Verbindungen des Quecksilbers wirken, je nachdem sie leichter oder schwerer löslich sind, als stärkere oder schwächere Gifte. Die in Wasser und in verdünnter Salzsäure löslichen Quecksilberpräparate bezeichnet man wegen ihrer starken Giftigkeit als acute, wogegen die in diesen Lösungsmitteln unlöslichen, in Anbetracht ihrer ungleich schwächeren Wirkung, als milde bezeichnet werden.

Im Allgemeinen wirken die Quecksilberoxydulverbindungen milder als die Quecksilberoxydverbindungen.

Erkennung. Das Quecksilber und seine Verbindungen kennzeichnen sich zunächst dadurch, dass sie sich beim Erhitzen ohne Ausnahme vollständig verflüchtigen. Alle Quecksilberverbindungen ohne Ausnahme liefern als Zersetzungsproduct metallisches Quecksilber, wenn sie gemengt mit wasserfreiem Natriumcarbonat oder mit Aetzkalk oder mit Natronkalk oder mit Cyankalium erhitzt werden. Nimmt man dieses Erhitzen in einem engen Glasröhrchen vor, so setzt sich das abgeschiedene Quecksilber an den oberen, kälteren Theilen desselben in Gestalt eines grauen, aus kleinen Metallkügelchen (bei kleinen Mengen mit der Lupe erkennbar) bestehenden Anfluges ab. Bringt man diesen Anflug von Quecksilber vorsichtig mit Joddampf in Berührung (siehe unten), so gehen die Quecksilberkügelchen in festes rothes Quecksilberjodid über.

Die Salze des Quecksilbers zeigen gegen Reagentien zum Theil ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem dieselben als Oxydul- oder Mercurosalze, oder als Oxyd- oder Mercurisalze aufzufassen sind.

a) Erkennung der Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze.

Die Quecksilberoxydulsalze lösen sich nur zum Theil in Wasser auf, die darin unlöslichen werden jedoch durch starke Mineralsäuren oder durch Königswasser gelöst. Die in Wasser löslichen Quecksilberoxydulverbindungen zeigen saure Reactionen und besitzen einen herben, metallischen Geschmack. Auf Zusatz von viel Wasser zerfallen dieselben in basische, in Wasser unlösliche Salze.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den Quecksilberoxydulsalzlösungen einen schwarzen, nur in Königswasser löslichen Niederschlag ab, welcher aus einem Gemenge von Quecksilbersulfid und fein vertheiltem metallischem Quecksilber, nicht etwa aus Quecksilbersulfür: Hg^2S, besteht. In Schwefelammonium ist dieser Niederschlag unlöslich; durch Digestion mit stark gelbem Schwefelammonium geht derselbe in Quecksilbersulfid über. Beim Kochen jenes Gemenges aus Quecksilbersulfid und Quecksilber mit starker Salpeter-

säure entsteht eine weisse, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit Quecksilberoxydnitrat: $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$, während Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, in Lösung geht.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze weisses, pulveriges Quecksilberchlorür (Calomel): Hg^2Cl^2, welches in kalter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Chlorwasser und in Königswasser auflöst. Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd schwärzen jenen Niederschlag.

Jodkalium scheidet aus Quecksilberoxydulsalzlösungen grünlichgelbes Quecksilberjodür: Hg^2J^2, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, löslich ist.

Durch Zusatz von Kalium- und Natriumhydroxyd, ebenso von Kalk- und Barytwasser, wird aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze schwarzes, im Ueberschusse der Fällungsmittel unlösliches Quecksilberoxydul: Hg^2O, abgeschieden, welches am Lichte oder beim Erwärmen leicht in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfällt. Auch Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumcarbonat verursachen einen schwarzen Niederschlag, welcher jedoch neben Quecksilberoxydul noch metallisches Quecksilber und stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

Durch Kochen mit Salpetersäure werden sämmtliche Quecksilberoxydulverbindungen in Quecksilberoxydsalze übergeführt.

b) Erkennung der Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze.

Die Quecksilberoxydsalze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil lösen sie sich erst auf Zusatz von Säuren auf. Die in Wasser löslichen Salze besitzen saure Reaction und einen widrigen, metallischen, ätzenden Geschmack. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze des Quecksilberoxyds werden durch heisses Wasser in saure: sich lösende, und in basische: unlösliche, Verbindungen zerlegt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben, in geringer Menge den Quecksilberoxydsalzlösungen zugesetzt, zunächst einen weissen Niederschlag, welcher aus einer Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit dem betreffenden Oxydsalze besteht, z. B. $2\,HgS + HgCl^2$; $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$ etc. Bei weiterem Zusatze von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelammonium werden diese weissen Niederschläge allmälig gelb, braun und schliesslich schwarz gefärbt, indem als Endproduct schwarzes Quecksilbersulfid: HgS, resultirt. Das Quecksilbersulfid ist zum Unterschiede von allen anderen Schwefelmetallen in Salpetersäure, selbst beim Kochen damit, vollständig unlöslich. Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das schwarze Sulfid in die weisse, unlösliche Verbindung: $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$ (siehe Quecksilber-

oxydulsalze) verwandelt. Schwefelammonium löst das Quecksilbersulfid nicht auf, dagegen ist es in Schwefelkalium und in Schwefelnatrium, namentlich bei Gegenwart von Kalium- und Natriumhydroxyd, leicht in Gestalt von Doppelverbindungen: $HgS + K^2S$, $HgS + Na^2S$, löslich. Aus diesen Lösungen wird durch viel Wasser, ebenso durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder schwarzes Quecksilbersulfid ausgeschieden. Durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium geht zuweilen das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid in rothes, krystallinisches Quecksilbersulfid: Zinnober, über.

Von Königswasser wird das Quecksilbersulfid leicht in Gestalt von Quecksilberchlorid gelöst.

Durch Salzsäure und durch lösliche Chlormetalle werden die Quecksilberoxydsalze nicht gefällt. Jodkalium scheidet daraus rothes Quecksilberjodid: HgJ^2, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels als farblose Doppelverbindung: $HgJ^2 + KJ$, gelöst wird.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Quecksilberoxydsalze zunächst braunrothe basische Verbindungen ab, die bei weiterem Zusatze in gelbes Quecksilberoxyd: HgO, übergehen.

Ammoniakflüssigkeit fällt aus den Quecksilberoxydsalzlösungen weisse, stickstoffhaltige Verbindungen, z. B. NH^2HgCl, NH^2HgNO^3, $(NH^2Hg)^2SO^4$ etc. Aehnlich verhält sich Ammoniumcarbonat.

Zinnchlorür scheidet sowohl aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze, als auch aus denen der Quecksilberoxydsalze zunächst weisses Quecksilberchlorür (Calomel) ab, welches durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, in graues metallisches Quecksilber übergeht (s. S. 446).

Taucht man in die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes oder in die eines Quecksilberoxydsalzes ein blankes Kupferblech oder einen Kupferdraht ein, so überziehen sich dieselben mit einer grauen Schicht von metallischem Quecksilber. Reibt man den grauen Ueberzug mit etwas Fliesspapier, so nimmt derselbe eine silberweisse Farbe an, die beim Glühen, in Folge der Verflüchtigung des Quecksilbers, wieder verschwindet.

Auch durch Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Cadmium kann das Quecksilber aus den Lösungen seiner Oxydul- und Oxydsalze vollständig als Metall abgeschieden werden. Dasselbe gilt in der Wärme von den Lösungen der phosphorigen Säure, der schwefligen Säure, der Ameisensäure etc.

Nachweis des Quecksilbers in gerichtlichen Fällen.

Um das Quecksilber bei Gegenwart grösserer oder kleinerer Mengen von organischen Substanzen — in toxicologischen Fällen — nachzuweisen,

bringe man das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobject in einen Kolben und unterwerfe dasselbe mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat der Oxydation (s. S. 350).

Um eine Verflüchtigung von etwa gebildetem Quecksilberchlorid zu vermeiden, ist der zur Oxydation verwendete Kolben mit einem Korke zu verschliessen, in welchen ein 60 bis 80 cm langes, aufrecht stehendes Glasrohr — Steigrohr — eingepasst ist. Die auf diese Weise erhaltene salzsaure Lösung sättige man, nach der Entfernung des freien Chlors mittelst Einleitens von Kohlensäureanhydrid, mit Schwefelwasserstoffgas und überlasse die Mischung 24 Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das etwa vorhandene Quecksilber in Gestalt eines schwarzen Niederschlages von Schwefelquecksilber: HgS, abgeschieden, welcher abzufiltriren, auszuwaschen und zur weiteren Untersuchung zu verwenden ist.

Ist die Menge des vorhandenen Quecksilbers keine zu geringe, so wird der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag zunächst eine weisse Farbe besitzen, die erst bei weiterer Einwirkung in Gelb, Braun und schliesslich in Schwarz übergeht (s. S. 892).

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag von Schwefelquecksilber charakterisirt sich schon als solcher durch seine Unlöslichkeit in heisser Salzsäure und in heisser Salpetersäure. Zur weiteren Kennzeichnung löse man denselben in heisser Salzsäure, unter Zusatz von etwas Chlorwasser, auf, filtrire die erzielte Lösung, befreie dieselbe durch gelindes Erwärmen von freiem Chlor und verwende sie alsdann, ohne vorheriges starkes Eindampfen (es könnte sich dabei etwas Quecksilberchlorid verflüchtigen), zu folgenden Reactionen:

1. Ein auf ein blankes Kupferblech gebrachter Tropfen der zu prüfenden Lösung verursacht nach kürzerer oder nach längerer Zeit einen grauweissen Fleck von ausgeschiedenem Quecksilber, welcher nach dem Abtrocknen und Reiben mit etwas Fliesspapier silberweiss und glänzend wird, beim Glühen des Kupfers aber verschwindet.

Zur Ausführung derselben Reaction kann auch zweckmässig ein blanker Kupferdraht, welchen man in eine Probe der quecksilberhaltigen Flüssigkeit eintaucht, Verwendung finden. Findet nach längerer Zeit keine Vermehrung des grauen Ueberzuges mehr statt, so trockne man den Draht mit Fliesspapier ab und erhitze den mit Quecksilber überzogenen Theil desselben in einem engen, unten zugeschmolzenen, längeren Glasröhrchen. Der grauweisse Ueberzug wird alsdann verschwinden, dagegen an den kälteren Theilen des Glasröhrchens sich ein grauer Anflug ansetzen, in welchem bei der Besichtigung mit der Lupe leicht kleine Quecksilberkügelchen zu erkennen sind.

Der Quecksilberanflug kann noch deutlicher sichtbar gemacht werden durch Ueberführung des Quecksilbermetalles in Quecksilberjodid. Zu diesem Behufe entferne man den Kupferdraht wieder aus dem Glasröhrchen und bringe auf den Boden des letzteren ein Körnchen Jod. Lässt man das Röhrchen einige Zeit in lauwarmem Wasser (30^0 bis 35^0) stehen, so verwandelt sich allmälig der graue Quecksilberüberzug in einen rothen, krystallinischen von Quecksilberjodid, welcher als *Corpus delicti* Verwendung finden kann.

In gleicher Weise wie durch einen Kupferdraht kann das Quecksilber auch durch einen blanken Eisendraht (ein Stück Stricknadel), welchen man an dem Theile, der in die quecksilberhaltige Flüssigkeit eingetaucht wird, mit Platindraht umwickelt hat, abgeschieden werden.

2. Bringt man ein Tröpfchen der auf Quecksilber zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Goldmünze und berührt das Gold an der betupften Stelle mit

einem Zinkstäbchen, so bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein weisser Fleck von dem Durchmesser des quecksilberhaltigen Tropfens.

3. Eine kleine Probe der zu prüfenden Flüssigkeit werde mit einigen Tropfen klarer, frisch bereiteter Zinnchlorürlösung gemischt. Bei Anwesenheit von Quecksilber tritt zunächst eine weisse Trübung von Quecksilberchlorür ein, welches bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorür, namentlich beim Erwärmen, in graues metallisches Quecksilber verwandelt wird.

Durch die unter 1, 2 und 3 erörterten Reactionen lässt sich Quecksilber noch in einer Verdünnung von 1 : 40 000 bis 1 : 50 000 nachweisen.

Spuren von Quecksilberverbindungen können auch mittelst der Elektrolyse erkannt werden, indem man in die zu prüfende Flüssigkeit einen galvanischen Strom einleitet, dessen positiver Pol von einem Platinbleche, dessen negativer Pol von einem Golddrahte gebildet wird. Bei Anwesenheit von Quecksilber bekleidet sich der Golddraht allmälig mit einem grauen Ueberzuge von metallischem Quecksilber.

Ist nach vorstehenden Angaben Quecksilber in einem Untersuchungsobjecte gefunden worden, so ist es weiter von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob dasselbe in Gestalt eines acuten oder eines milden Quecksilberpräparates vorhanden ist (s. S. 891). Es ist indessen diese Frage auf chemischem Wege nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden, da häufig die milden Quecksilberpräparate sowohl im Organismus, als auch durch organische Substanzen überhaupt, eine theilweise Umwandlung in acute erleiden.

Nachweis des Quecksilbers im Harn. 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Harnes werden mit 1 bis 2 ccm Salzsäure angesäuert und alsdann mit einigen Gramm fein vertheilten Kupfers (durch Eisen aus Kupfervitriollösung gefälltes und gut ausgewaschenes Kupfer, oder in feinste Schnitzel geschnittenes dünnes Kupferblech: *Cuprum lamellatum*) eine Stunde lang digerirt. Das in dem Harne vorhandene Quecksilber schlägt sich auf dem Kupfer metallisch nieder und kann durch Erhitzen des letzteren weiter nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe sammele man das Kupfer auf einem Filter, wasche es zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether aus und bringe es vollkommen trocken in ein nicht zu weites, etwa 15 cm langes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, drücke den Inhalt auf ein möglichst kleines Volum zusammen und ziehe alsdann das Glasröhrchen über dem Kupferinhalte in eine offene Capillare aus. Erhitzt man nun das Kupfer zum Glühen, so verflüchtigt sich das darauf niedergeschlagene Quecksilber und setzt sich als ein grauer Anflug in der Capillare an. Letzterer kann mit der Lupe oder durch Ueberführung in Quecksilberjodid (s. oben) weiter als Quecksilber erkannt werden. $^1/_2$ bis 1 mg Quecksilber lassen sich auf diese Weise in 300 bis 500 ccm Harn noch sicher nachweisen (Ludwig).

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers. Um das Quecksilber quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe gewöhnlich in Quecksilbersulfid: HgS, oder in Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, über.

a) Als Quecksilbersulfid. Behufs Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid ist es erforderlich, dass ersteres in Gestalt eines Oxydsalzes in der betreffenden Lösung vorhanden sei, ferner, dass nicht gleichzeitig Körper zugegen sind, die ebenfalls durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, oder die zersetzend auf den Schwefelwasserstoff einwirken, wie z. B. Eisenoxydsalze, chromsaure Salze, salpetrige Säure etc.

Durch die genügend verdünnte, schwach saure oder neutrale Quecksilberlösung, welche sich am geeignetsten in einer Kochflasche (s. Fig. 63, S. 131)

befindet, leite man zunächst etwa 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid, um die Luft aus der Quecksilberlösung und aus der Kochflasche zu verdrängen, und alsdann Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Fällung. Letztere kennzeichnet sich dadurch, dass sich die Flüssigkeit klärt und sich das gebildete Schwefelquecksilber schnell als ein schweres, schwarzes Pulver zu Boden setzt. Hierauf leite man durch die Flüssigkeit abermals Kohlensäureanhydrid und setze dieses Hindurchleiten so lange fort, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu bemerken ist. Schliesslich sammele man das Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filter (s. S. 238), wasche den Niederschlag mit reinem Wasser aus und trockne ihn bei 100° bis zum constanten Gewichte. Die Berechnung des auf diese Weise gefundenen Schwefelquecksilbers auf Quecksilber geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(232)}{HgS} : \underset{(200)}{Hg} = \text{gefundene Menge } HgS : x.$$

b) Als Quecksilberchlorür. Die zu bestimmende Quecksilberlösung (gleichgültig ob Oxydul- oder Oxydsalz) werde zunächst mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und alsdann mit phosphoriger Säure (durch Zerfliessen von Phosphor an feuchter Luft bereitet, s. S. 318 und 319) im Ueberschusse versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden lang, unter zeitweiligem Umrühren, bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls unter 50°, gestanden hat, sammele man das gebildete Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter (siehe S. 238), wasche es mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus, und trockne es schliesslich bei 100° bis zum constanten Gewichte.

Bei Gegenwart von viel Salpetersäure ist die zu bestimmende Quecksilberlösung zuvor stark zu verdünnen. Die Berechnung des so gefundenen Quecksilberchlorürs auf Quecksilber geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(471)}{Hg^2Cl^2} : \underset{(400)}{2\,Hg} = \text{gefundene Menge } Hg^2Cl^2 : x.$$

Prüfung des Quecksilbers. Die Reinheit des Quecksilbers kennzeichnet sich schon durch das Aeussere desselben. Es habe eine vollkommen glänzende Oberfläche, hafte nicht an der Wandung der Aufbewahrungsgefässe und rolle leicht über weisses Papier hin, ohne dasselbe zu beschmutzen. Je mehr das Quecksilber mit einer grauen Haut überzogen ist, und je weniger rund die einzelnen Tröpfchen fliessen — einen Schweif nach sich ziehen —, um so unreiner ist dasselbe.

Beim Erhitzen in einem Porcellanschälchen (an einem gut ventilirten Orte) hinterlasse das Quecksilber keinen, oder doch nur einen kaum bemerkbaren Rückstand.

In verdünnter Salpetersäure löse sich das Quecksilber beim Erwärmen vollständig auf. Etwa vorhandenes Zinn oder Antimon bleiben als Oxyde ungelöst.

Anwendung. Das metallische Quecksilber findet eine ausgedehnte technische Verwendung, so z. B. zum Extrahiren von Gold und Silber (Amalgamationsprocesse), zum Belegen des Spiegelglases, bei der Vergoldung und Versilberung im Feuer, zur Darstellung der Quecksilberverbindungen, als Sperrflüssigkeit bei volumetrischen Analysen, zum Füllen von Barometern und Thermometern etc.

Zur Füllung von Thermometern ist das Quecksilber besonders geeignet, einestheils wegen der gleichmässigen Ausdehnung, welche es durch Wärme, besonders zwischen 0° bis 100° erleidet, anderntheils

wegen seines niedrigen Gefrierpunktes, seines hohen Siedepunktes und des Nichthaftens am Glase.

Legirungen des Quecksilbers (Amalgame).

Das Quecksilber vereinigt sich mit zahlreichen Metallen zu Legirungen, welche gewöhnlich Amalgame genannt werden. Dieselben entstehen entweder durch directes Zusammenbringen von Quecksilber mit den zu legirenden Metallen, oder indem man Natriumamalgam mit den Lösungen der Chlorverbindungen der zu legirenden Metalle in Wechselwirkung treten lässt.

Kalium- und Natriumamalgam werden durch Eintragen von Kalium- oder Natriummetall in erwärmtes Quecksilber erhalten. Die Bildung dieser Amalgame erfolgt unter lebhafter Erhitzung. Auch Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer lösen sich leicht, namentlich im fein vertheilten Zustande, in erwärmtem Quecksilber auf, nicht dagegen Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. Die Amalgame letzterer Metalle werden, ebenso wie die des Baryums, Calciums, Strontiums und Ammoniums, durch Einwirken ihrer Chlorverbindungen auf Natriumamalgam erhalten.

Kaliumamalgam ist flüssig, wenn es auf 1 Thl. Kalium mehr als 70 Thle. Quecksilber enthält, fest dagegen bei geringerem Quecksilbergehalte. Das Amalgam $Hg^{12}K$ bildet würfelförmige Krystalle.

Natriumamalgam ist mit einem Gehalte von 1 Proc. Na dickflüssig, von 1,25 Proc. Na breiartig, von 1,5 und mehr Proc. Na fest und krystallinisch. $Hg^{12}Na^2$ bildet nadelförmige Krystalle.

Ueber Ammoniumamalgam s. S. 465.

Zinnamalgam bildet sich leicht beim Zusammenreiben von feinvertheiltem Zinn und Quecksilber in einem erwärmten Mörser, oder beim Eingiessen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. Je nach der Menge des Quecksilbers resultiren hierbei flüssige, breiartige und feste, krystallinische Massen. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel. Zu diesem Zwecke wird Zinnfolie auf einer glatten, horizontalen Steinplatte ausgebreitet, mit Quecksilber eingerieben und mit einer 2 bis 3 mm dicken Schicht Quecksilber bedeckt. Alsdann schiebt man die Glasplatte darüber und beschwert sie allmälig mit Gewichten, um das überschüssige Quecksilber zu entfernen.

Für gekrümmte Spiegel dient ein Amalgam aus 1 Thle. Zinn, 1 Thle. Blei, 1 Thle. Wismuth und 9 Thln. Quecksilber.

Eine Mischung von Zinnamalgam, bereitet durch Verreiben von 5 Thln. Zinnfeile mit 6 Thln. Quecksilber in einem erwärmten Mörser, mit 8 Thln. Schlämmkreide dient als *Pulvis albificans* zum Weissmachen von Messing etc.

Ein Amalgam aus 1 Thle. Zinn, 1 Thle. Zink, und 2 Thln. Quecksilber, darstellbar durch Verreiben in einem erwärmten Mörser, dient zur Bestreuung des Reibkissens der Elektrisirmaschinen.

Zink-Cadmiumamalgam findet zum Plombiren der Zähne Verwendung. Zur Darstellung verreibt man 2 Thle. Zinkfeile und 1 Thl. Cadmiumfeile in einem erwärmten Mörser mit so viel Quecksilber, bis eine weiche, plastische Masse entstanden ist. Auch direct lässt sich das Cadmium bei mässiger Wärme leicht mit Quecksilber zu plastischen Massen amalgamiren.

Kupferamalgam wird aus gefälltem Kupferpulver derartig hergestellt, dass man es zunächst mit Quecksilberoxydulnitratlösung befeuchtet, dann mit heissem Wasser übergiesst und hierunter schliesslich mit Quecksilber bis zur gewünschten Consistenz verreibt. Kupferamalgam mit 25 bis 30 Proc. Kupfer

erweicht beim Verreiben in einem auf 100° C. erhitzten Mörser zu einer plastischen Masse, die erst nach einigen Stunden wieder erhärtet: Zahnkitt.

Silberamalgam kommt in regulären Krystallen natürlich vor. Künstlich erhält man es in nadelförmigen Krystallen — Silberbaum, *Arbor Dianae* —, wenn Quecksilber längere Zeit mit Silbernitratlösung in Berührung bleibt. Die Zusammensetzung dieser Amalgame ist eine wechselnde.

Goldamalgam: Hg^3Au^2, kommt in Californien vor. Künstlich lässt sich das Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Quecksilber amalgamiren.

Verbindungen des Quecksilbers.

Halogenverbindungen.

Das Quecksilber verbindet sich mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und Fluor in je zwei Mengenverhältnissen. Von diesen Verbindungen entspricht die eine: Hg^2h^2, den Quecksilberoxydul- oder den Mercuroverbindungen, die andere: Hgh^2, den Quecksilberoxyd- oder Mercuriverbindungen (h = Cl, Br, J, F).

Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2.

Moleculargewicht: 471.

(In 100 Thln. Hg: 84,93, Cl: 15,07.)

Syn.: *Hydrargyrum chloratum mite*, *Hydrargyrum muriaticum mite*, *calomelas*, *mercurius dulcis*, *aquila coelestis s. alba*, *draco mitigatus*, *leo mitigatus*, *manna metallorum*, *filius majae*, *panacea mercurialis*, *panchymagogum mercuriale*, Calomel, Mercurochlorid.

Geschichtliches. Der Calomel scheint schon im 16. Jahrhundert in mehr oder minder reinem Zustande zur arzneilichen Anwendung gelangt zu sein. Besondere Vorschriften zu seiner Bereitung gaben jedoch erst Oswald Croll 1608 und Beguin 1609. Die gegenwärtige Gewinnungsweise des Calomels durch Sublimation eines Gemisches von 4 Thln. Quecksilber mit 3 Thln. Quecksilberchlorid findet sich zuerst in der *Pharmacopoea edinburgensis*.

Die Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege lehrte Scheele im Jahre 1778. Die Zusammensetzung und die chemische Natur des Quecksilberchlorürs ist jedoch erst durch die Untersuchungen Davy's, 1809 bis 1810, näher bekannt geworden.

Die sonderbare Bezeichnung „Calomel" rührt aus dem 17. Jahrhundert her, in welchem man dieselbe von *καλομελας*: schön schwarz, ableitete.

Das Quecksilberchlorür entsteht, gemengt mit Quecksilberchlorid, durch directe Vereinigung von Chlor und Quecksilber. Es wird ferner gebildet bei der Einwirkung von phosphoriger Säure, von schwefliger Säure und

von anderen reducirend wirkenden Körpern auf Quecksilberchlorid, sowie bei der Sublimation eines in äquivalenten Mengenverhältnissen bereiteten, innigen Gemenges von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber. Auch aus der Lösung der Quecksilberoxydulsalze kann das Quecksilberchlorür durch Fällung mit Salzsäure oder mit löslichen Chlorverbindungen abgeschieden werden.

Sowohl das auf trockenem Wege, durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorür: *Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum*, als auch das auf nassem Wege, durch Fällung gewonnene: *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*, findet eine arzneiliche Anwendung. Obschon beide Präparate, bei gleicher Reinheit, chemisch durchaus keine Verschiedenheiten zeigen, so macht sich doch eine solche bezüglich ihrer Wirkungsweise bemerkbar, da der gefällte Calomel in Folge seiner feinen Vertheilung ungleich energischer auf den Organismus einwirkt, als der auf trockenem Wege bereitete. Für den inneren arzneilichen Gebrauch findet daher fast ausschliesslich nur der auf trockenem Wege bereitete Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum*, Verwendung, wogegen der gefällte Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*, zu äusserlichen Zwecken, zu Augenstreupulver etc. angewendet wird. Zu letzteren Zwecken wird auch der durch Dämpfe fein zertheilte Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum*, benutzt.

a. Gefälltes Quecksilberchlorür.

Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum s. via humida paratum.

Darstellung. *α*. In die filtrirte Auflösung von 3 Thln. Chlornatrium in der vier- bis fünffachen Menge destillirten Wassers giesse man unter Umrühren 100 Thle. Mercuronitratlösung (10 Thle. Mercuronitrat, 1,5 Thle. reine Salpetersäure, 88,5 Thle. Wasser):

$$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O] + 2NaCl = Hg^2Cl^2 + 2NaNO^3 + 2H^2O$$

Mercuronitrat (560)	Chlornatrium (117)	Quecksilberchlorür (471)	Natriumnitrat	Wasser.

Um die Bildung von Basisch-Mercuronitrat zu vermeiden, ist es erforderlich, einen Ueberschuss von Chlornatrium anzuwenden, ferner muss die Mercuronitratlösung in die Kochsalzlösung, und nicht umgekehrt, gegossen werden.

Den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag von Quecksilberchlorür lasse man absetzen, giesse die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, rühre ihn von Neuem mit kaltem Wasser an, lasse wieder absetzen und giesse die klare Flüssigkeit abermals ab. Diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die abgegossene Lösung durch Silberlösung nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammle man den Niederschlag auf einem Filter, befreie ihn durch Auswaschen noch vollständig von Chlornatrium etc. und trockne ihn alsdann bei mässiger Wärme zwischen Fliesspapier, bei Abschluss des Lichtes.

10 Thle. Mercuronitrat oder 100 Thle. *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* werden theoretisch 8,41 Thle. Quecksilberchlorür liefern:

$$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O] : Hg^2Cl^2 = 10 : x; \; x = 8{,}41.$$
$$(560) \qquad (471)$$

β. Man löse Quecksilberchlorid in Wasser ungefähr im Verhältnisse von 1 : 50 auf und leite in diese auf 70° bis 80° C. erwärmte Lösung Schwefligsäureanhydrid bis zur Sättigung ein. Die stark nach Schwefligsäureanhydrid riechende Flüssigkeit werde hierauf noch mehrere Stunden lang bei 70° bis 80° digerirt, nach dem Erkalten der ausgeschiedene Calomel abfiltrirt und so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis kein Quecksilberchlorid in dem Filtrate mehr nachzuweisen ist, also in einer Probe desselben weder starkes Schwefelwasserstoffwasser eine Braunfärbung, noch Zinnchlorürlösung eine Trübung mehr hervorruft. Hierauf werde der Calomel im Dunkeln zwischen Fliesspapier bei mässiger Temperatur getrocknet.

$$2HgCl^2 + SO^2 + 2H^2O = Hg^2Cl^2 + 2HCl + H^2SO^4$$

$2HgCl^2$	SO^2	$2H^2O$	Hg^2Cl^2	$2HCl$	H^2SO^4
Quecksilberchlorid	Schwefligsäureanhydrid	Wasser	Quecksilberchlorür	Chlorwasserstoff	Schwefelsäure
(542)			(471)		

γ. Auch durch Zusatz von phosphoriger Säure zu der mit Salzsäure stark angesäuerten Quecksilberchloridlösung (1 : 50) und 12stündiges Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur, lässt sich gefälltes Quecksilberchlorür erhalten. Der Niederschlag werde, wie oben erörtert ist, ausgewaschen und getrocknet.

$$2HgCl^2 + H^3PO^3 + H^2O = Hg^2Cl^2 + H^3PO^4 + 2HCl$$

$2HgCl^2$	H^3PO^3	H^2O	Hg^2Cl^2	H^3PO^4	$2HCl$
Quecksilberchlorid	Phosphorige Säure		Quecksilberchlorür	Phosphorsäure	Chlorwasserstoff
(542)			(471)		

b. Sublimirtes Quecksilberchlorür.

Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum s. laevigatum s via sicca paratum.

Darstellung. 4 Thle. Quecksilberchlorid werden in einem Porcellan- oder Achatmörser mit 3 Thln. metallischen Quecksilbers so lange verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können. Um das Stäuben der Mischung zu vermeiden und die Einwirkung des Quecksilbers zu beschleunigen, befeuchte man dieselbe mit etwas Alkohol. Sind keine Quecksilberkügelchen mehr zu bemerken, so bringe man die graue Mischung in eine flache Porcellanschale und erwärme sie so lange bedeckt im Sandbade an einem gut ventilirten Orte, bis alle Feuchtigkeit entwichen und die graue Farbe vollständig in eine hellgelbe übergegangen ist. Es findet hierbei schon vollständige Bildung von Quecksilberchlorür statt, während der kleine Ueberschuss von metallischem Quecksilber entweicht:

$$HgCl^2 + Hg + Hg^2Cl^2$$

$HgCl^2$	Hg	Hg^2Cl^2
Quecksilberchlorid	Quecksilber	Quecksilberchlorür
(271)	(200)	(471)

4 Thle. Quecksilberchlorid würden zur vollständigen Umwandlung in Quecksilberchlorür nur 2,95 Thle. Quecksilber erfordern. Die Anwendung eines geringen Ueberschusses von metallischem Quecksilber (3 Thle. anstatt 2,95 Thle.) empfiehlt sich jedoch, einestheils wegen der geringen Verunreinigungen des Quecksilbers, anderntheils um sicher zu sein, dass eine vollständige Ueberführung des Quecksilberchlorids in Quecksilberchlorür stattfinde.

Das in vorstehend beschriebener Weise erzeugte Quecksilberchlorür wird in Arzneigläsern, in Kolben oder in Retorten, welche im Sandbade erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Zu diesem Behufe füllt man die betreffenden gläsernen Sublimationsgefässe mit dem zu sublimirenden Calomel etwa $^1/_4$ an, senkt sie so weit in Sand ein, dass letzterer mehrere Centimeter höher steht als der Inhalt, mithin nur der obere Theil der Gefässe davon frei bleibt, und erhitzt alsdann das Sandbad mit ziemlich starkem Feuer. Die Oeffnung der Sublimationsgefässe schliesse man lose mit einem Stopfen aus Kreide oder Kohle. Bei richtiger Leitung der Erhitzung legt sich der sublimirende Calomel in der oberen, nicht von Sand bedeckten Hälfte der Sublimationsgefässe an, während die weniger flüchtigen oder feuerbeständigen Verunreinigungen auf dem Boden derselben zurückbleiben. Ist aller Calomel schliesslich sublimirt, der Boden des Sublimationsgefässes also leer, so ziehe man letzteres aus dem Sandbade heraus, nachdem es sich ein wenig abgekühlt hat, und sprenge den unteren Theil desselben durch Befeuchten mit etwas Wasser ab. Hierauf lasse man die obere Hälfte des Sublimationsgefässes, in welchem der sublimirte Calomel als eine feste, dicke Kruste sitzt, vollständig erkalten und stelle es so lange bei Seite, bis sich derselbe nach einigen Tagen von selbst von dem Glase loslöst.

Die auf diese Weise gewonnenen krystallinischen Calomelkrusten sind durch Zerreiben unter Wasserzusatz in einem unglasirten Porcellanmörser oder in einem Achat- oder Granitmörser und darauf folgendes Schlämmen mit Wasser in ein möglichst feines Pulver zu verwandeln. Reibschalen aus Marmor, Serpentin oder Glas sind zum Zerreiben und Schlämmen des Calomels nicht anzuwenden.

Der fein zerriebene und geschlämmte Calomel werde schliesslich auf einem Filter gesammelt, und mit Wasser, zuletzt mit Alkohol so lange behufs Entfernung von beigemengtem Quecksilberchlorid ausgewaschen, bis im Filtrate weder durch Silberlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung oder Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Hierauf trockne man den Calomel unter Abschluss des Lichtes bei mässiger Wärme.

4 Thle. Quecksilberchlorid liefern, nach dem Verreiben mit der erforderlichen Menge Quecksilber, theoretisch 6,95 Thle. Quecksilberchlorür:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} = 4 : x;\ x = 6{,}95.$$

Bei der fabrikmässigen Darstellung von sublimirtem Calomel pflegt man an Stelle von Quecksilberchlorid Quecksilberoxydsulfat anzuwenden, dieses durch Verreiben mit Quecksilber in Quecksilberoxydulsulfat überzuführen und letzteres mit Chlornatrium zu sublimiren. Zur fabrikmässigen Darstellung verreibt man 3 Thle. Quecksilberoxydsulfat (über dessen Bereitung s. unter Quecksilberchlorid), unter Befeuchten mit etwas Wasser, mit 2 Thln. metallischen Quecksilbers, bis keine Metallkügelchen mehr wahrzunehmen sind, fügt nach dem Trocknen $1^1/_2$ Thle. Chlornatrium zu und sublimirt alsdann das innige Gemenge in Kolben oder Retorten oder in blanken eisernen Kesseln, die mit einem blumentopfartigen Glasaufsatze versehen sind, wie oben erörtert wurde:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilberoxydsulfat}\\(296)}}{HgSO^4} + \underset{\substack{\text{Quecksilber}\\(200)}}{Hg} = \underset{\substack{\text{Quecksilberoxydulsulfat}\\(496)}}{Hg^2SO^4}$$

$$\underset{\substack{\text{Quecksilberoxydul-}\\\text{sulfat}\\(496)}}{Hg^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{natrium}\\(117)}}{2\,NaCl} = \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{chlorür}\\(471)}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{sulfat}}}{Na^2SO^4}$$

c. In Dampfform zertheilter Calomel.

Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum, Calomel à la vapeur.

Unter diesen Bezeichnungen findet ein sehr fein vertheilter, sublimirter Calomel arzneiliche Anwendung, dessen Darstellung gewöhnlich in chemischen Fabriken und nur höchst selten in pharmaceutischen Laboratorien geschieht. Die Darstellungsweise besteht darin, dass man in einem thönernen Ballon entweder Calomeldämpfe und Wasserdämpfe sich begegnen lässt, oder dass man Calomeldampf durch einen stark erwärmten Luftstrom in einen weiten Raum fortführt und so eine Verdichtung desselben zu einem äusserst feinen, weissen Pulver bewirkt.

Der auf diese Weise fein vertheilte Calomel wird auf einem Filter oder Colatorium gesammelt, zunächst mit Wasser und schliesslich mit Alkohol behufs Entfernung kleinerer Mengen von Quecksilberchlorid gewaschen und an einem mässig warmen, dunkeln Orte getrocknet.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Quecksilberchlorür, das Quecksilberhornerz, bildet säulenförmige Krystalle des quadratischen Systemes. Das künstliche, durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorür setzt sich bei langsamer Abkühlung des Dampfes ebenfalls in leicht zerreiblichen, weissen Krystallen des quadratischen Systemes an, vom specifischen Gewichte 6,99. Bei rascher Abkühlung des Calomeldampfes resultiren durchscheinende, faserig-krystallinische, schwere Massen. Gerieben giebt der sublimirte Calomel einen gelben Strich und ein gelbes, schweres, kaum stäubendes Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchscheinenden, kleineren oder grösseren Bruchstücken von Krystallen besteht.

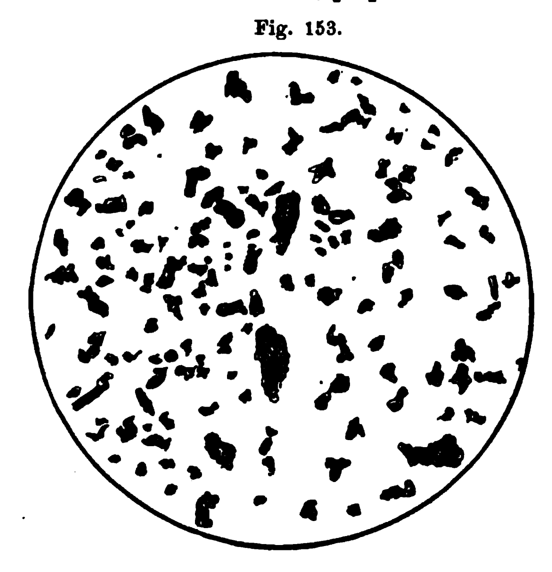
Ist der sublimirte Calomel durch Dämpfe fein zertheilt, so bildet er ein zartes, weisses, erst durch den Druck des Pistilles im Porcellanmörser gelb werdendes, staubiges Pulver, welches unter dem Mikroskope in fast undurchsichtigen oder nur an den Kanten durchscheinenden, kleinen, unregelmässigen Partikelchen erscheint, die mit einigen durchscheinenden Krystallen oder Krystallbruchstücken vermischt sind.

Das durch Fällung bereitete Quecksilberchlorür ist dem durch Dämpfe zertheilten ähnlich, jedoch ist seine Vertheilung eine noch feinere als die jenes Präparates. Dasselbe ist ein zartes, weisses, durch starken Druck mit dem Pistille im Porcellanmörser ebenfalls gelb werdendes, kaum stäubendes Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet aus

kleinen, undurchsichtigen, amorphen Partikelchen besteht, wenn das Präparat aus Quecksilberoxydulnitrat bereitet wurde.

Der aus Quecksilberchlorid mittelst Schwefligsäureanhydrid bereitete Calomel zeigt unter dem Mikroskope ebenfalls krystallinische Beschaffenheit. Dasselbe gilt von dem Calomel, welcher durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf kalte, salzsäurehaltige Quecksilberchloridlösung gebildet wird. Die Formen, welche der nach den beiden letzten Bereitungsweisen aus Quecksilberchlorid erhaltene Calomel bei der Betrachtung unter dem Mikroskope zeigt, sind jedoch wesentlich verschieden von denen des sublimirten, präparirten Calomels (vergl. unten).

Fig. 153.



Sublimirter, präparirter Calomel.
(*Hydrargyrum chloratum mite praeparatum.*)

Nachstehende Abbildungen (Fig. 153, 154, 155) mögen die verschiedenen Formen des gewöhnlich arzneilich angewendeten Calomels, in denen derselbe, je nach der Bereitungsweise, bei 300- bis 400facher Vergrösserung unter dem Mikroskope erscheint veranschaulichen.

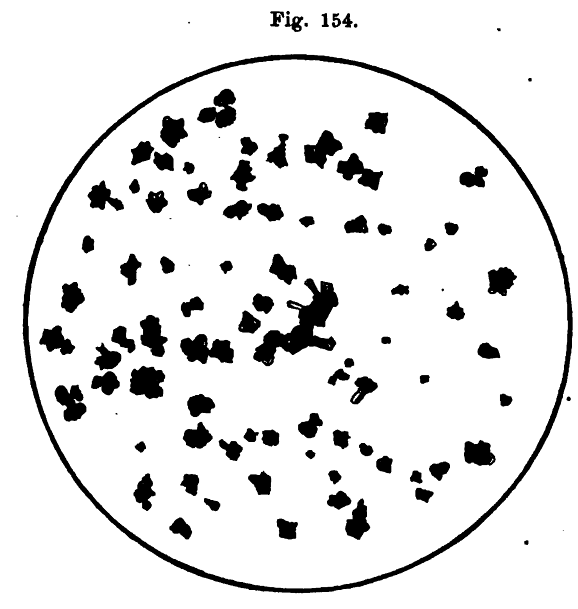
Die Formen, welche der durch Schwefligsäureanhydrid und durch phosphorige Säure aus Quecksilberchloridlösung abgeschiedene Calomel unter dem Mikroskope zeigt, sind verschieden je nach der Concentration und der Temperatur der betreffenden Lösungen. Nachstehende Abbildungen (Fig. 156, 157, 158, 159) illustriren die am häufigsten auftretenden Formen dieses aus Quecksilberchlorid dargestellten, arzneilich meist nicht angewendeten Calomels.

Findet die Abscheidung des Calomels durch Schwefligsäureanhydrid aus verdünnter Quecksilberchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur statt, so zeigt derselbe meist die durch Fig. 158 und 159 illustrirten Formen.

Das Quecksilberchlorür ist ohne Geschmack und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. In Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren ist der Calomel in der Kälte unlöslich, beim Kochen damit erleidet er jedoch eine theilweise Zersetzung. Beim Erhitzen nimmt das Quecksilberchlorür eine gelbe Farbe an. Bei nahezu Rothgluth verwan-

delt es sich in einen farblosen Dampf, ohne vorher zu schmelzen. Das specifische Gewicht des Calomeldampfes wurde als 8,21 (Luft = 1) oder 118,63 (H = 1) gefunden, woraus sich die Formel desselben als HgCl, entsprechend dem Moleculargewichte 235,5 (s. S. 81), ableiten würde. Es scheint dieses niedrige specifische Gewicht [die Formel Hg^2Cl^2 würde dem specifischen Gewichte 235,5 (H = 1), und dem Moleculargewichte 471 entsprechen] in dem Umstande eine Erklärung zu finden, dass der Dampf des Quecksilberchlorürs in Folge einer Dissociation nur aus einem Gemenge gleicher Volume Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf besteht, die bei Erniedrigung der Temperatur sich wieder zu Quecksilberchlorür vereinigen:

Fig. 154.



Durch Dämpfe zertheilter Calomel.
(*Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum.*)

1 Vol. Hg	= 100	2 Vol. Hg	= 200
½ „ Cl	= 17,75	1 „ Cl	= 35,5
1 Vol. HgCl	= 117,75	1 Vol. Hg^2Cl^2	= 235,5

1 Vol. Hg	= 100
1 „ $HgCl^2$	= 135,5
2 Vol. Calomeldampf	= 235,5
1 „ „	= 117,75

Wird die Sublimation des Calomels mehrfach wiederholt, so findet in der That eine theilweise Zerlegung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid statt, welches letztere der sublimirten Masse nach dem Erkalten durch Wasser entzogen werden kann. Eine gleiche Zersetzung erleidet der Calomel allmälig im Lichte, in Folge dessen nimmt er eine graue Färbung an. Der Calomel werde daher geschützt vor Licht aufbewahrt!

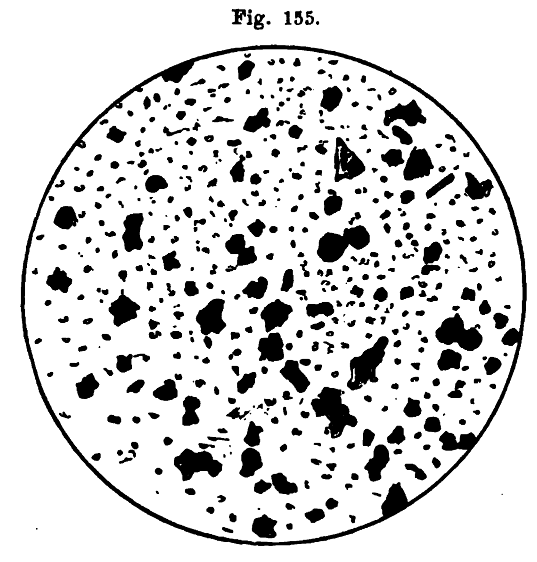
Auch organische Substanzen veranlassen, wenn sie mit Quecksilberchlorür einige Zeit in inniger Berührung, namentlich bei Gegenwart von

Feuchtigkeit sind, eine Zerlegung in Quecksilberchlorid und Quecksilber. Zu diesen Körpern zählt auch der Rohrzucker, welcher bei längerer Berührung mit Calomel (z. B. in Calomelpulvern), namentlich im feuchten Zustande bisweilen eine Bildung von Quecksilberchlorid veranlasst. Von geringerem Einflusse scheint der Milchzucker zu sein. Jedenfalls ist es räthlich, Calomelpulver nicht zu lange Zeit vorräthig zu halten!

Kocht man den Calomel anhaltend mit Wasser oder mit Alkohol, so schwärzt er sich allmälig in Folge einer Ausscheidung von metallischem Quecksilber, während entsprechende Mengen von Quecksilberchlorid in Lösung gehen:

$$Hg^2Cl^2 = Hg + HgCl^2.$$

Fig. 155.



Durch Chlornatrium gefällter Calomel.
(*Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum.*)

Diese Zersetzung des Calomels findet in noch reichlicherem Maasse statt, wenn derselbe mit den Lösungen der Alkalichloride, wie mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium gekocht wird. Auf die Einwirkung dieser im Organismus sich findenden Verbindungen ist zum Theil die Resorption des Calomels bei der Anwendung als Arzneimittel zurückzuführen.

Kochende Salzsäure führt das Quecksilberchlorür allmälig in Quecksilberchlorid, unter Abscheidung von Quecksilber, über. Heisse Salpetersäure löst es unter Entwickelung von Stickoxyd in Gestalt von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydnitrat. Concentrirte Schwefelsäure verändert den Calomel in der Kälte nicht, beim Kochen findet eine Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid statt, begleitet von einer Bildung von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsulfat.

Chlor verwandelt das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid, ebenso Brom und Jod, letztere beiden Halogene unter gleichzeitiger Bildung von Brom-, bezüglich Jodquecksilber. Wässerige Blausäure führt den Calomel mit Leichtigkeit in Quecksilbercyanid, Quecksilber und Salzsäure über.

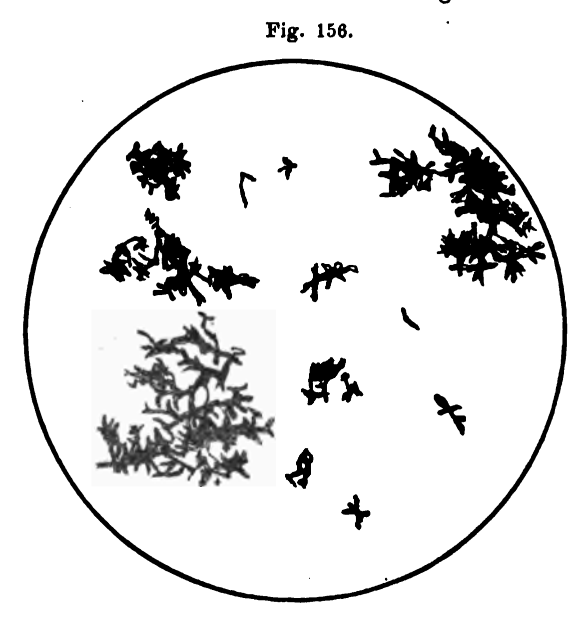
Die ätzenden Alkalien und alkalischen Erden, ebenso die Alkalicarbonate, sowie gebrannte Magnesia schwärzen das Quecksilberchlorür bei Gegenwart von Wasser schon in der Kälte, unter Abscheidung von

schwarzem Quecksilberoxydul. Saures Kaliumcarbonat und saures Natriumcarbonat wirken in der Kälte nicht auf Calomel ein. Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumcarbonat sind in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme findet allmälig eine theilweise Zerlegung des Calomels zu Quecksilberoxydul statt.

Jodkalium verwandelt das Quecksilberchlorür zunächst in Qecksilberjodür, welches dann mit einem Ueberschusse von Jodkalium sich zu Quecksilber und Quecksilberjodid, bezüglich zu löslichem Quecksilberjodid-Jodkalium umsetzt.

Mischt man den Calomel mit Goldschwefel oder mit Kermes, so findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Umsetzung zu Antimonchlorid und Schwefelquecksilber statt. Schwarzes Schwefelantimon zeigt keine Einwirkung auf das Quecksilberchlorür, ebenso wenig in der Kälte der Schwefel.

Fig. 156.



Calomel, durch Schwefligsäureanhydrid aus verdünnter Quecksilberchloridlösung bei 70° bis 80° C. abgeschieden.

Beim Schütteln des Calomels mit wässerigem Ammoniak entsteht neben Salmiak ein schwarzes Pulver von Mercuroammoniumchlorid: NH^2Hg^2Cl:

$$Hg^2Cl^2 + 2NH^4.OH = NH^2Hg^2Cl + NH^4Cl + 2H^2O.$$

Die Umsetzung entspricht jedoch nicht vollständig der vorstehenden Gleichung, da in dem ammoniakalischen Filtrate noch Quecksilber in beträchtlicher Menge vorhanden ist.

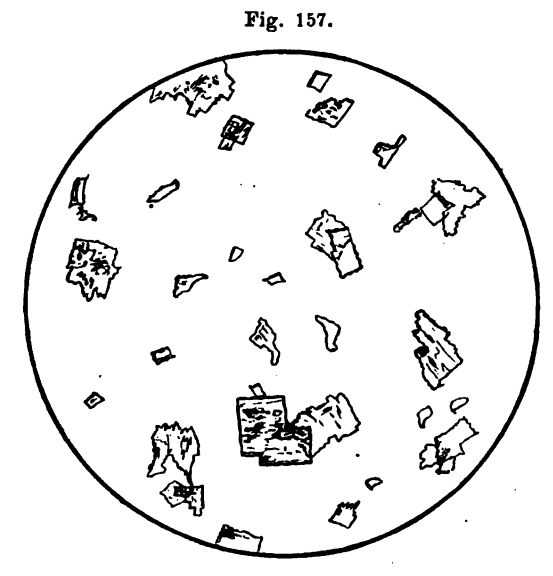
Das Mercuroammoniumchlorid ist aufzufassen als Chlorammonium: NH^4Cl, in dem 2 Atome Wasserstoff durch den zweiwerthigen Atomcomplex $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$ ersetzt sind. Dasselbe ist ein grauschwarzes, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht veränderndes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen zerfällt das Mercuroammoniumchlorid in Quecksilberchlorür, Quecksilber, Ammoniak und Stickstoff. Wird über trockenen Calomel trockenes Ammoniak geleitet, so entsteht

Quecksilberchlorür-Ammoniak, eine schwarze, pulverige Verbindung von der Zusammensetzung $Hg^2Cl^2 + 2NH^3$.

Auch durch Ammoniumcarbonat wird das Quecksilberchlorür in schwarze, stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt.

Prüfung. Bei der Prüfung des Calomels ist zunächst darauf zu sehen, dass derselbe in der richtigen Weise bereitet ist, dass also ein zum innerlichen Gebrauche bestimmtes Präparat nur durch Sublimation und darauf folgendes Präpariren und Schlämmen dargestellt ist etc. Die drei im Handel befindlichen Calomelsorten: *Hydrargyrum chloratum mite laevigatum*, *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum* und *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum* unterscheiden sich, wie oben erörtert, durch die Farbe und durch die Beschaffenheit, welche sie unter dem Mikroskope zeigen.

Fig. 157.



Calomel, durch Schwefligsäureanhydrid aus concentrirter Quecksilberchloridlösung bei 30° bis 35° abgeschieden.

Die sonstige gute Beschaffenheit der drei Calomelsorten ergiebt sich durch die feine Vertheilung und durch folgende Merkmale:

Eine Probe des zu prüfenden, vollkommen trockenen Calomels verflüchtige sich beim Erhitzen in einem trockenen Reagensglase vollständig, ohne vorher zu schmelzen und ohne dabei ammoniakalische Dämpfe: weisser Präcipitat —, oder saure Dämpfe: Basisch-Quecksilberoxydulnitrat — auszustossen. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit erleidet der Calomel bei der Ausführung vorstehender Probe leicht unter Abspaltung von Salzsäure eine Zersetzung!

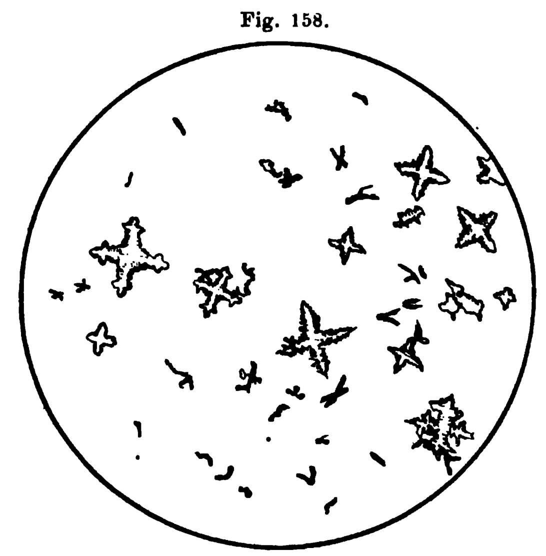
Mit warmem Wasser geschüttelt, liefere der Calomel ein Filtrat, welches weder auf Zusatz von Silbernitratlösung eine Trübung, noch durch starkes Schwefelwasserstoffwasser eine Färbung: Quecksilberchlorid — erleide. Beim Verdampfen des wässerigen Calomelauszuges verbleibe ferner kein Rückstand: lösliche Salze.

In noch empfindlicherer Weise als durch Schwefelwasserstoffwasser kann der wässerige Calomelauszug auf Quecksilberchlorid durch Zinnchlorür geprüft werden, dessen frisch bereitete, Salzsäure enthaltende Lösung bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid eine weisse, beim Erwärmen grau werdende Trübung veranlasst.

Uebergiesst man das zu prüfende Quecksilberchlorür mit Kali- oder Natronlauge, so trete beim Erwärmen keine Entwickelung von Ammoniak ein:

weisser Präcipitat. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung würde sich auch durch die Löslichkeit derselben in Essigsäure erkennen lassen. Schwefelwasserstoffwasser bewirke daher in dem Essigsäureauszuge des Calomels keine Schwärzung.

Fig. 158.



Calomel, bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Quecksilberchloridlösung durch phosphorige Säure abgeschieden.

Die Anwesenheit von metallischem Quecksilber im Calomel macht sich zuweilen schon durch die graue Farbe desselben bemerkbar. Dieselbe kann ferner dadurch nachgewiesen werden, dass man den Calomel in der Kälte mit reiner Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volum Wassers verdünnt ist, schüttelt. Hierdurch wird das metallische Quecksilber gelöst und kann in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt werden. Angefeuchtet, und auf blankes Eisen gelegt, rufe der Calomel binnen einer Minute keinen dunkeln Fleck hervor.

Quecksilberchlorid: $HgCl^2$.

Moleculargewicht: 271.

(In 100 Thln. Hg: 73,80, Cl: 26,20.)

Syn.: *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*, *Mercurius sublimatus corrosivus*, ätzendes Quecksilberchlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, Sublimat, Aetzsublimat, Mercurichlorid.

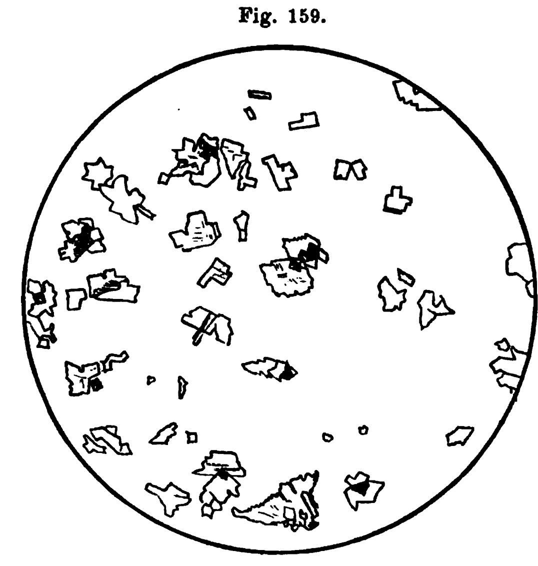
Geschichtliches. Bereits Geber gab im 8. Jahrhundert eine Vorschrift zur Darstellung des Quecksilberchlorids, welches er durch Sublimation von Quecksilber mit Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz und Salpeter bereitete. Auch andere arabische Chemiker, wie Rhases, Avicenna etc. kannten das Quecksilberchlorid und bereiteten es ebenso wie die Mehrzahl der späteren Chemiker nach einer Methode, welche der von Geber sehr ähnlich war.

Die jetzt im Grossen angewendete Methode der Darstellung von Quecksilberchlorid durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilber-

oxydsulfat und Chlornatrium rührt von Kunkel aus dem Jahre 1716 her. Die Zusammensetzunng und die chemische Natur des Quecksilberchlorids ist zuerst durch Davy 1809 und 1810 näher bekannt geworden.

Das Quecksilberchlorid entsteht durch directe Vereinigung von Quecksilber und Chlor, wenn letzteres im Ueberschusse vorhanden ist. Dasselbe wird ferner erhalten durch Lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von metallischem Quecksilber in Königswasser.

Fig. 159.



Calomel, bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Quecksilberchloridlösung durch phosphorige Säure abgeschieden.

Im Grossen wird das Quecksilberchlorid gewöhnlich durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilberoxydsulfat und Chlornatrium bereitet.

Darstellung. Um kleine Quantitäten von Quecksilberchlorid zu bereiten, löse man 10 Thle. Quecksilberoxyd, unter Anwendung von Wärme, in 14 Thln. reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl), welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist:

HgO	$+$	$2HCl$	$=$	$HgCl^2$	$+$	H^2O
Quecksilberoxyd		Chlorwasserstoff		Quecksilberchlorid		Wasser
(216)		(73 = 292 von 25 Proc.)		(271)		

Nach erfolgter Lösung werde die Flüssigkeit heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sammele man auf einem Trichter und trockne dieselben nach dem vollständigen Abtropfen bei mässiger Wärme zwischen Fliesspapier. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzielt werden. 10 Thle. Quecksilberoxyd liefern theoretisch 12,5 Thle. Quecksilberchlorid:

$$\underset{(216)}{HgO} : \underset{(271)}{HgCl^2} = 10 : x;\quad x = 12,5.$$

Auch durch Lösen von 1 Thle. metallischen Quecksilbers in einem erwärmten Gemische aus 2 Thln. reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl) und 1 Thl. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), Eindampfen der Lösung zur Trockne und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus heissem Wasser, lässt sich das Quecksilberchlorid im Kleinen bereiten:

$3\,Hg$	+	$6\,HCl$	+	$2\,HNO^3$
Quecksilber		Chlorwasserstoff		Salpetersäure
(600)		(219 = 876 v. 25 Proc.)		(126 = 420 v. 30 Proc.)

= $3\,HgCl^2$	+	$2\,NO$	+	$4\,H^2O$.
Quecksilberchlorid		Stickoxyd		Wasser
(813)				

1 Thl. reines metallisches Quecksilber liefert der Theorie nach 1,35 Thle. Quecksilberchlorid:

$$\underset{(200)}{Hg} : \underset{(271)}{HgCl^2} = 1 : x;\ x = 1{,}35.$$

Im Grossen wird das Quecksilberchlorid durch Sublimation eines innigen Gemisches aus Quecksilberoxydsulfat und Chlornatrium bereitet.

Behufs Darstellung des Quecksilberoxydsulfats kocht man 4 Thle. metallischen Quecksilbers mit 5 Thln. englischer Schwefelsäure so lange, bis eine Probe der erzielten Lösung beim Eintragen in verdünnte Salzsäure keine Trübung mehr erleidet, mithin kein Quecksilberoxydulsulfat mehr vorhanden ist:

Hg	+	$2\,H^2SO^4$	=	$HgSO^4$	+	SO^2	+	$2\,H^2O$
Quecksilber		Schwefelsäure		Quecksilber-oxydsulfat		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser
(200)		(196)		(296)				

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber erfolgt erst bei einer Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure sich schon zum Theil verflüchtigt. Aus diesem Grunde muss zur Lösung des Quecksilbers ein Ueberschuss von Schwefelsäure angewendet werden.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber wird wesentlich beschleunigt durch einen Zusatz von Salpetersäure. Man kocht daher gewöhnlich, behufs Darstellung von Quecksilberoxydsulfat, 12 Thle. Quecksilber mit einem Gemische aus 6 Thln. Wasser, $6\frac{1}{2}$ Thln. englischer Schwefelsäure und 10 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) oder 6 Thln. roher Salpetersäure (von 50 Proc. HNO^3) so lange, bis eine Probe der erzielten Lösung sich klar in verdünnter Salzsäure löst:

$3\,Hg$	+	$3\,H^2SO^4$	+	$2\,HNO^3$
Quecksilber		Schwefelsäure		Salpetersäure
(600)		(294)		(126 = 420 von 30 Proc. = 252 von 50 Proc.)

= $3\,HgSO^4$	+	$2\,NO$	+	$4\,H^2O$
Quecksilberoxydsulfat		Stickoxyd		Wasser
(888)				

Die auf die eine oder auf die andere Weise dargestellte Quecksilberoxydsulfatlösung wird zur vollständigen Trockne verdampft, der Rückstand mit seinem halben Gewichte Kochsalz und etwas Braunstein innig gemischt, um die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem Quecksilberoxydulsulfat, welches meist noch in kleiner Menge zugegen ist, zu verhindern, und das Ganze der Sublimation in flachen Glaskolben unterworfen. Letztere werden in Sand bis an den Hals eingesenkt und zunächst gelinde erhitzt, um alle Feuchtigkeit aus dem Inhalte zu entfernen. Alsdann werden die Kolben bis zur halben Höhe von Sand befreit und so lange erhitzt, bis alles Quecksilberchlorid sich an den oberen Theilen derselben angesetzt hat. Nach dem Erkalten werden die Sublimationskolben zerschlagen und das gebildete Quecksilberchlorid herausgenommen:

$HgSO^4$	+	$2\,NaCl$	=	$HgCl^2$	+	Na^2SO^4
Quecksilberoxyd-sulfat (296)		Chlornatrium (117)		Quecksilber-chlorid (271)		Natriumsulfat

Eigenschaften. Das sublimirte Quecksilberchlorid bildet weisse, undurchsichtige oder doch nur durchscheinende, krystallinische Massen, welche geritzt keinen gelben Strich und zerrieben kein gelblich-weisses, sondern ein rein weisses Pulver liefern: Unterschied von Calomel. Aus Alkohol oder aus Wasser krystallisirt dasselbe in farblosen, rhombischen Prismen, die meist die Gestalt dünner Nadeln haben. Das specifische Gewicht des Quecksilberchlorids beträgt 5,3 bis 5,4. Das Quecksilberchlorid schmilzt bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche gegen 300° sich in einen farblosen Dampf vom specif. Gewichte 9,38 (Luft = 1) oder 135,5 (H = 1) verwandelt.

Das Quecksilberchlorid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in circa 16 Thln. Wassers zu einer stark giftig wirkenden Flüssigkeit von saurer Reaction und ätzendem, scharf metallischem Geschmacke.

100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
5,73,	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,3	37,05	53,96 Thle. $HgCl^2$.

Auch in $2^1/_3$ Thln. Alkohol und in 6 bis 8 Thln. officinellen Aethers ist das Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Wasser- und alkoholfreier Aether löst Quecksilberchlorid nur in geringer Menge. Die saure Reaction der wässerigen Quecksilberchloridlösung verschwindet auf Zusatz von Chlornatrium, Chlorammonium und von anderen Chlormetallen. Am Lichte erleidet die wässerige Quecksilberchloridlösung allmälig eine Zersetzung, indem unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure Calomel ausgeschieden wird:

$$2\,HgCl^2 + H^2O = Hg^2Cl^2 + 2\,HCl + O.$$

In heisser Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist das Quecksilberchlorid ebenfalls reichlich löslich, ohne selbst beim Kochen dadurch eine Veränderung zu erleiden.

Viele Metalle, wie Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer, Blei, Eisen, Nickel, Silber, Wismuth, Antimon, Arsen, nicht aber Gold, entziehen der Quecksilberchloridlösung das Chlor ganz oder theilweise und scheiden in Folge dessen Quecksilber oder Quecksilberchlorür aus. Phosphorige und schweflige Säure scheiden aus Quecksilberchloridlösung in der Kälte oder bei mässiger Wärme ebenfalls Calomel, beim Kochen damit Quecksilber ab. Eine ähnliche Wirkung üben auch viele organische Substanzen aus, wie z. B. Zucker, Brechweinstein, weinsaure Salze, ameisensaure Salze, ätherische Oele. Licht und Wärme fördern die Zersetzung.

Aetzende Alkalien und ätzende alkalische Erden scheiden aus der Lösung des Quecksilberchlorids gelbes Quecksilberoxyd ab. Ueber das Verhalten von Alkalicarbonaten und Alkalibicarbonaten gegen Quecksilberchlorid s. S. 570.

Gebrannte Magnesia scheidet aus Quecksilberchloridlösung schon in der Kälte braunrothes Quecksilberoxychlorid ab, während durch Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumcarbonat erst in der Wärme eine Abscheidung ähnlicher Verbindungen bewirkt wird.

Basische Quecksilberchloride — Quecksilberoxychloride — von wechselnder Zusammensetzung entstehen auch, wenn die wässerige Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd gekocht oder mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali- oder Natronlauge versetzt wird.

Mit vielen Chlormetallen liefert das Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen, welche leichter als das Quecksilberchlorid selbst in Wasser löslich sind und eine neutrale Reaction besitzen. Derartige Doppelverbindungen sind z. B.: $HgCl^2 + KCl + H^2O$; $HgCl^2 + 2KCl + H^2O$; $2HgCl^2 + KCl + 2H^2O$; $HgCl^2 + NaCl + 1\frac{1}{2}H^2O$; $HgCl^2 + 2NaCl$; $HgCl^2 + NH^4Cl$; $HgCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$; $3HgCl^2 + 2NH^4Cl + 4H^2O$.

Ein durch Abdampfen der wässerigen Lösung gleicher Gewichtstheile Salmiak und Quecksilberchlorid erhaltenes Salzgemenge war früher als Alembrothsalz, *Sal alembroth* oder *Sal sapientiae* im Gebrauche.

Auch mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Quecksilberchlorid zu leicht zersetzbaren Doppelverbindungen: $HgCl^2 + HCl$ und $HgCl^2 + 2HCl$.

Die Lösung des Quecksilberchlorids zeigt gegen einige Agentien, im Vergleiche mit anderen löslichen Quecksilberoxydsalzen, ein abweichendes Verhalten, indem einzelne Umsetzungen ungleich schwieriger, andere sogar gar nicht stattfinden. So erzeugen z. B. Oxalsäure, Natriumphosphat, rothes Blutlaugensalz, Kaliumdichromat und Gerbsäure in wässeriger Quecksilberchloridlösung keine Niederschläge, während ein solcher in einer Lösung von Quecksilberoxydsalz, z. B. in einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, erzeugt wird.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung vieler anderer Quecksilberverbindungen. Neben seiner Benutzung als Arzneimittel findet es ferner Verwendung als Oxydationsmittel in der Anilinfarbenfabrikation, als Reservage in der Zeugdruckerei (zum Auftragen an denjenigen Stellen, welche weiss bleiben sollen), zum Aetzen des Stahles, zum Conserviren von Holz (Kyanisiren) und von anatomischen Präparaten.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberchlorids ergiebt sich durch die rein weisse Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die vollkommene Löslichkeit desselben in Wasser, Alkohol und Aether in den oben angegebenen Mengenverhältnissen.

Zur weiteren Bestätigung der Reinheit des Quecksilberchlorids — zu deren Constatirung genügen bereits obige Merkmale — fälle man aus der erwärmten wässerigen Lösung desselben das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff aus und verdunste das farblose Filtrat: es verbleibe, nach schwachem Glühen, kein wägbarer Rückstand. Wird das so erhaltene Schwefelquecksilber.

nach dem Auswaschen mit Wasser, mit verdünntem Salmiakgeist geschüttelt, so nehme das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, keine gelbe Färbung an: Arsen.

Das Quecksilberchlorid liefert bei der Behandlung mit Ammoniak verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen, von denen das Mercuriammoniumchlorid: NH^2HgCl, als unschmelzbarer weisser Präcipitat, und das Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$, als schmelzbarer weisser Präcipitat arzneiliche Anwendung finden.

Mercuriammoniumchlorid: NH^2HgCl.

Moleculargewicht: 251,5.

(In 100 Thln., N: 5,57, H: 0,79, Hg: 79,52, Cl: 14,12.)

Syn.: *Hydrargyrum amidato-bichloratum*, *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Mercurius praecipitatus albus*, Quecksilberchloridamidid, Quecksilberamidochlorid, weisser Quecksilberpräcipitat, weisser Präcipitat, unschmelzbarer weisser Präcipitat.

Geschichtliches. Von den beiden Quecksilberverbindungen, welche als weisser Präcipitat eine arzneiliche Anwendung finden, ist der schmelzbare weisse Präcipitat am längsten bekannt, indem er schon im 13. Jahrhundert von Raimundus Lullus durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid- und Salmiaklösung mittelst Pottasche bereitet wurde. Später wurde das Präparat häufig mit gefälltem Calomel verwechselt. Die Zusammensetzung des weissen Präcipitats und der Unterschied der schmelzbaren Verbindung von der unschmelzbaren ist erst durch die Untersuchungen von Kane (1836) und besonders von Ullgreen, Wöhler (1838) und Krug (1845) näher bekannt geworden.

Das Mercuriammoniumchlorid entsteht beim Eingiessen von Quecksilberchloridlösung in wässeriges Ammoniak. Um jedoch ein Mercuriammoniumchlorid obiger Zusammensetzung zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen und ferner die Quecksilberchloridlösung in einen Ueberschuss von wässeriger Ammoniakflüssigkeit hineinzugiessen. Aus dem gleichen Grunde darf das Auswaschen des Niederschlages nur mit kaltem Wasser geschehen und nicht zu lange fortgesetzt werden.

Darstellung. Eine Lösung von 2 Thln. Quecksilberchlorid in 40 Thln. heissen destillirten Wassers werde nach dem vollständigen Erkalten und Filtriren, unter Umrühren, in 3 Thle. Salmiakgeist (von 10 Proc. NH^3) gegossen und der Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter oder Colatorium gesammelt. Die klare Flüssigkeit reagire alkalisch! Nach dem möglichst vollständigen Abtropfen wasche man den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten, destillirten Wassers so lange aus, bis die abfliessende Flüssig-

keit nicht mehr alkalisch reagirt. Ein längeres Auswaschen, namentlich mit grösseren Mengen heissen Wassers, ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Niederschlages zu vermeiden.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt den nach obigen Mengenverhältnissen gewonnenen Niederschlag einmal mit 18 Thln. kalten, destillirten Wassers auswaschen.

Der gut abgetropfte und etwas ausgepresste Niederschlag ist schliesslich an einem dunkeln Orte bei einer Temperatur von 30° bis 40° zu trocknen.

Die Bildung des Mercuriammoniumchlorids beruht auf folgender Gleichung:

$HgCl^2$	+	$2\,NH^3$	=	NH^4Cl	+	NH^2HgCl
Quecksilber-chlorid (271)		Ammoniak (34 = 340 v. 10 Proc.)		Chlorammonium		Mercuri-ammoniumchlorid (251,5)

2 Thle. Quecksilberchlorid liefern theoretisch 1,85 Thle. Mercuriammoniumchlorid:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(251,5)}{NH^2HgCl} = 2 : x;\ x = 1,85.$$

Eigenschaften. Das Mercuriammoniumchlorid oder der sogenannte unschmelzbare weisse Präcipitat ist ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Trotz seiner Unlöslichkeit verursacht der weisse Präcipitat auf der Zunge einen metallischen Geschmack.

Verdünnte Mineralsäuren, sogar auch Essigsäure und wässerige Blausäure lösen das Mercuriammoniumchlorid, namentlich in der Wärme, leicht auf, indem die der angewendeten Säure entsprechenden Ammonium- und Quecksilberoxydsalze gebildet werden. Auch von den Lösungen der Ammoniumsalze wird das Mercuriammoniumchlorid beim Erwärmen gelöst, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Mercuridiammoniumchlorid oder sogenanntem schmelzbarem weissem Präcipitat, welcher beim Erkalten der Lösung sich als ein krystallinisches Pulver absetzt, z. B.:

$$\underset{\text{Mercuriammonium-chlorid}}{2\,(NH^2HgCl)} + \underset{\text{Chlor-ammonium}}{2\,NH^4Cl}$$

$$= \underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{HgCl^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH^3} + \underset{\text{Mercuridiammonium-chlorid}}{(NH^3)^2HgCl^2}$$

Das Mercuriammoniumchlorid ist aufzufassen als ein Molecül Chlorammonium: NH^4Cl, in dem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind: $NH^2\overset{II}{Hg}Cl$, wogegen das Mercuridiammoniumchlorid sich von zwei Molecülen Chlorammonium: $\binom{NH^4}{NH^4}Cl^2$, ableitet, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind: $\left(\begin{smallmatrix}NH^3\\NH^3\end{smallmatrix}\overset{II}{Hg}\right)Cl^2$.

Durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser, schneller durch heisses Wasser, wird das Mercuriammoniumchlorid gespalten in Chlorammonium und in ein gelbrothes, schweres Pulver von basischem

Mercuriammoniumchlorid (Mercuriammoniumchlorid-Quecksilberoxyd oder Oxydimercuriammoniumchlorid): $[NH^2HgCl + HgO] = O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH^2Hg}{\diagdown HgCl}$:

$$2(NH^2HgCl) + H^2O = NH^4Cl + (NH^2HgCl + HgO).$$

Die Verbindung $(NH^2HgCl + HgO)$ wird auch gebildet, wenn man den weissen Präcipitat mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalk- oder Barytwasser in der Kälte behandelt, ebenso auch beim Kochen des weissen Präcipitats mit den entsprechenden kohlensauren Salzen. Durch lang anhaltendes Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird der weisse Präcipitat schliesslich in Quecksilberoxyd übergeführt.

Erhitzt man das Mercuriammoniumchlorid vorsichtig in einer Retorte, die in ein Metallbad eingesenkt ist, bis gegen 360°, so entweicht Ammoniak und es sublimirt eine weisse, ohne Zersetzung flüchtige, schmelzbare Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak: $HgCl^2 + NH^3$ oder $(NH^3)^2HgCl^2 + HgCl^2$, d. h. einer Doppelverbindung von Mercuridiammoniumchlorid (schmelzbarem weissem Präcipitate) mit Quecksilberchlorid. Als Rückstand verbleibt hierbei eine aus rothen Krystallschuppen bestehende Verbindung von Dimercuriammoniumchlorid-Quecksilberchlorid: $2(NHg^2Cl) + HgCl^2$, d. h. eine Doppelverbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorammonium: NH^4Cl, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind:

$$6(NH^2HgCl) = 3NH^3 + (HgCl^2 + NH^3) + [2(NHg^2Cl) + HgCl^2].$$

Ueber 360° zerfällt die Verbindung $2(NHg^2Cl) + HgCl^2$ in Quecksilber, Stickstoff und Quecksilberchlorür:

$$[2(NHg^2Cl) + HgCl^2] = 2N + Hg + 2Hg^2Cl^2.$$

Wird der weisse Präcipitat (Mercuriammoniumchlorid) direct bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so zerfällt derselbe, ohne vorher zu schmelzen, in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak:

$$6(NH^2HgCl) = 3Hg^2Cl^2 + 2N + 4NH^3.$$

Mischt man trockenen weissen Präcipitat (4 Mol.) mit Jod (3 Atomen) unter heftigem Reiben zusammen, so tritt zunächst keine Veränderung ein, lässt man die Masse alsdann ruhig stehen, so verpufft dieselbe nach kurzer Zeit, vermuthlich in Folge der Bildung und des Wiederzerfallens von Jodstickstoff. Mischt man Präcipitat und Jod in obigem Mengenverhältnisse und befeuchtet das Pulver mit Wasser, so beginnt die Zersetzung sofort unter stundenlangem Knistern. Als weitere Zersetzungsproducte treten hierbei Stickstoff, Ammoniak, Chlorammonium, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid auf. Bringt man dagegen Präcipitat und Jod unter Alkohol zusammen, so vollzieht sich die Zersetzung mit gefährlicher Heftigkeit. Man hüte sich somit, weissen Präcipitat etwa mit Jodtinctur zusammen zu bringen!

Mit ähnlicher Heftigkeit wirken gasförmiges Chlor und Brom auf den weissen Präcipitat ein.

Durch Jodkaliumlösung wird der weisse Präcipitat in Quecksilberjodid verwandelt, während gleichzeitig Ammoniak, Chlorkalium und Kaliumhydroxyd gebildet werden:

$$2(NH^2HgCl) + 4KJ + 2H^2O = 2HgJ^2 + 2NH^3 + 2KCl + 2KOH.$$

Prüfung. Der weisse Präcipitat bilde eine weisse, amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen vollständig verflüchtige, ohne dabei zu schmelzen.

Beim Schütteln mit kaltem Wasser gebe das Präparat an dasselbe nichts ab; es verbleibe somit beim Verdunsten des wässerigen Auszuges kein, oder doch nur ein sehr geringer Rückstand: Chlorammonium, Quecksilberchlorid. In verdünnter Salpetersäure, ebenso in Essigsäure, sei der weisse Präcipitat vollständig löslich.

Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$.

(In 100 Thln., N: 9,18, H: 1,97, Hg: 65,57, Cl: 23,28.)

Syn.: Quecksilberdiamidochlorid, schmelzbarer weisser Präcipitat.

Ueber das Geschichtliche s. unter Mercuriammoniumchlorid.

Wie bereits oben erwähnt, bildet sich das Mercuridiammoniumchlorid beim Erwärmen von Mercuriammoniumchlorid mit Chlorammoniumlösung. Dasselbe wird ferner erhalten, wenn man in kochendes, wässeriges Gemisch von Salmiak und Ammoniak so lange Quecksilberchloridlösung eintropft, als sich der dabei entstehende Niederschlag noch wieder löst. Alsdann stelle man die klare Lösung zur Krystallisation bei Seite.

Das unter dem Namen „schmelzbarer weisser Präcipitat" zuweilen noch arzneilich angewendete Präparat ist kein einheitliches, constant zusammengesetztes Product. Dasselbe enthält neben Mercuridiammoniumchlorid auch Mercuriammoniumchlorid und zum Theil auch noch Zersetzungsproducte beider Verbindungen.

Darstellung des schmelzbaren weissen Präcipitates. Zu der wässerigen Auflösung gleicher Gewichtstheile Chlorammonium und Quecksilberchlorid giesse man so lange eine Auflösung von Natriumcarbonat, als dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wird:

$HgCl^2$	+	$2NH^4Cl$	+	Na^2CO^3		
Quecksilberchlorid		Chlorammonium		Natriumcarbonat		
$= (NH^3)^2HgCl^2$	+	$2NaCl$	+	CO^2	+	H^2O
Mercuridiammoniumchlorid		Chlornatrium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Nach dem Absetzen werde der Niederschlag auf einem Filter oder einem Colatorium gesammelt und so lange mit kleinen Mengen kalten, destillirten Wassers ausgewaschen, bis in dem Filtrate durch Silbernitratlösung kaum noch eine Trübung verursacht wird.

In Folge des langen Auswaschens, welches bis zur vollständigen Entfernung des Chlorammoniums und Chlornatriums erforderlich ist, erleidet der Niederschlag stets mehr oder minder eine Veränderung in seiner Zusammensetzung. Auch die Temperatur, bei der die Fällung vorgenommen wird, ebenso die Länge

der Zeit, welche zwischen der Fällung und dem Abfiltriren des Niederschlages liegt, sind von Einfluss auf die Zusammensetzung desselben.

Eigenschaften. Das reine Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$, welches, wie bereits erwähnt, sich als 2 Mol. Chlorammonium: $(NH^4)^2Cl^2$, auffassen lässt, in denen 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind, bildet kleine Rhombendodekaëder oder krystallinische Krusten, welche beim Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak zu einer dünnen, trüben Flüssigkeit schmelzen, die aus Salmiak, Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür besteht.

Gegen Wasser und gegen Säuren zeigt das Mercuridiammoniumchlorid ein ähnliches Verhalten wie das Mercuriammoniumchlorid.

Der nach obiger Darstellungsmethode bereitete schmelzbare weisse Präcipitat bildet ein weisses oder gelbliches, schmelzbares Pulver.

Quecksilberbromür, *Hydrarggrum bromatum mite:* Hg^2Br^2, hat eine grosse Aehnlichkeit mit dem Calomel. Dasselbe wird erhalten a) durch Sublimation eines innigen Gemenges von 36 Thln. Quecksilberbromid und 20 Thln. Quecksilber oder b) durch Fällung von Mercuronitratlösung mit Bromkalium im Ueberschuss.

Das Quecksilberbromür bildet nach a) bereitet faserige Massen vom specif. Gewichte 7,3, nach b) dargestellt ein schweres weisses Pulver. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Quecksilberbromür, ohne zuvor zu schmelzen. In Wasser und in verdünnten Säuren ist dasselbe unlöslich.

Quecksilberbromid, *Hydrargyrum bibromatum corrosivum*: $HgBr^2$, wird erhalten durch Lösen von Quecksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure oder durch Zusammenbringen von Quecksilber (10 Thle.), welches sich unter Wasser befindet, mit Brom (8 Thle.). Aus Alkohol krystallisirt das Quecksilberbromid in rhombischen Nadeln oder Prismen vom specif. Gewichte 5,92, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen. In der Hitze schmilzt dasselbe und sublimirt ohne Zersetzung. Es löst sich in 94 Thln. Wasser von 9^0 C. und in 4 bis 5 Thln. von 100^0 C. Leichter ist es in Alkohol und Aether löslich. Mit den Bromiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle liefert es, ähnlich dem Quecksilberchlorid, gut krystallisirende Doppelsalze.

Quecksilberjodür: Hg^2J^2.

Moleculargewicht: 654.

(In 100 Thln., Hg: 61,16, J: 38,84.)

Syn.: *Hydrargyrum jodatum flavum*, *Mercurius jodatus flavus*, *Hydrargyrum subjodatum*, *Protojoduretum hydrargyri*, gelbes Jodquecksilber, Mercurojodid.

Geschichtliches. Das Quecksilberjodür: Hg^2J^2, ist ebenso wie das Quecksilberjodid: HgJ^2, nach der Entdeckung des Jods (1811) durch die Untersuchungen von Colin, Souberian, Berthemot, Boullay und Anderen bekannt geworden.

Das Quecksilberjodür entsteht, wenn man Jod oder Quecksilberjodid mit Quecksilber im richtigen Verhältnisse zusammenreibt, oder wenn man eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit Jodkalium fällt.

Darstellung. a) 40 Thle. gereinigten metallischen Quecksilbers werden in einem Porcellanmörser mit 2 bis 3 Thln. Alkohol befeuchtet und mit 25,5 Thln. Jod, welches allmälig in kleinen Portionen zuzusetzen ist, so lange innig verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind und das Gemisch eine gelbgrüne Farbe angenommen hat:

2 Hg	+	2 J	=	Hg^2J^2
Quecksilber		Jod		Quecksilberjodür
(400)		(254)		(654)

Bei dem Zusammenbringen von Quecksilber mit Jod entsteht zunächst Quecksilberjodid, welches allmälig erst durch weiteres Verreiben mit Quecksilber in Quecksilberjodür verwandelt wird. Das auf diese Weise erzielte Quecksilberjodür besitzt anfänglich eine grüne Farbe in Folge von beigemengtem, fein vertheiltem Quecksilber. Erst durch anhaltendes Reiben des grünen Pulvers, schneller, wenn das Reiben schliesslich bei mässiger Wärme des Wasserbades, unter Abschluss des Lichtes, zur Ausführung gelangt, geht das grüne Gemisch in nahezu rein gelbes Quecksilberjodür über. Da dem Quecksilberjodür stets kleine Mengen von Quecksilberjodid beigemengt bleiben, so ist das fertige Präparat schliesslich mit Alkohol zu einem dünnen Brei anzureiben, letzterer auf einem Filter zu sammeln und noch so lange, behufs Entfernung des Quecksilberjodids, mit etwas erwärmtem Alkohol auszuwaschen, bis in dem Filtrate durch starkes Schwefelwasserstoffwasser keine Färbung mehr hervorgerufen wird. Hierauf ist das Präparat bei Abschluss des Lichtes an einem mässig warmen Orte zu trocknen. Da Quecksilber und Jod mit grosser Heftigkeit auf einander einwirken, so ist letzteres nur allmälig und in kleinen Quantitäten dem Quecksilber zuzusetzen und die Einwirkung durch Befeuchten der Masse mit Alkohol zu mässigen.

40 Thle. Quecksilber liefern theoretisch 65,4 Thle. Quecksilberjodür:

$$\underset{(400)}{2\,Hg} : \underset{(654)}{Hg^2J^2} = 40 : x;\quad x = 65{,}4.$$

b) Bequemer als durch Einwirkung von Quecksilber auf Jod lässt sich das Quecksilberjodür durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid und Quecksilber erhalten:

HgJ^2	+	Hg	=	Hg^2J^2
Quecksilber-jodid		Quecksilber		Quecksilber-jodür
(454)		(200)		(654)

Zu diesem Behufe verreibe man in einem Mörser 23 Thle. Quecksilberjodid mit 10 Thln. gereinigten, metallischen Quecksilbers, unter Zusatz von wenig Alkohol, bis die Masse eine gleichmässig gelbgrüne Farbe angenommen hat. Das so erzielte grünlich gefärbte Präparat ist, wie oben erörtert, durch mässiges Erwärmen im Wasserbade in ein rein gelbes überzuführen und schliesslich durch Ausziehen mit erwärmtem Alkohol von Quecksilberjodid zu befreien.

c) Eine Lösung von 5 Thln. Jodkalium in 50 Thln. Alkohol werde unter stetem Umrühren in einem dünnen Strahle in 80 Thle. Quecksilberoxydulnitratlösung (von 10 Proc. $Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O$) gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol bis zur neutralen Reaction aus-

gewaschen und schliesslich unter Abschluss des Lichtes bei mässiger Temperatur getrocknet:

$$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O] + 2KJ = Hg^2J^2 + 2KNO^3 + 2H^2O$$

$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$	+ 2 KJ	= Hg^2J^2	+ 2 KNO^3	+ 2 H^2O
Quecksilberoxydulnitrat (560)	Jodkalium (332)	Quecksilberjodür (654)	Kaliumnitrat	Wasser

Die Bereitungsweise des Quecksilberjodürs auf nassem Wege ist jedoch weniger empfehlenswerth als die unter a) und b) beschriebenen Darstellungsmethoden auf trockenem Wege, da sich dem auf nassem Wege erzielten Präparate leicht Quecksilberjodid und basisch salpetersaures Salz, zuweilen auch fein vertheiltes Quecksilber, in Folge einer durch das Jodkalium bewirkten Zersetzung des gebildeten Quecksilberjodürs in Quecksilber und Quecksilberjodid beimengt.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür bildet ein gelbes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver vom specif. Gewichte 7,6 bis 7,7. Durch eine kleine Beimengung von metallischem Quecksilber erhält das Quecksilberjodür eine gelb-grüne Farbe. Das Präparat der *Pharm. germ. Ed. II.*, welches durch Zusammenreiben von 40 Thln. Quecksilber mit nur 25 Thln. Jod, anstatt mit 25,5 Thln. Jod, bereitet wird, besitzt eine grünlich-gelbe Farbe in Folge eines Gehaltes an fein vertheiltem Quecksilber. In Wasser ist das Quecksilberjodür nahezu unlöslich. Alkohol und Aether lösen Nichts davon auf.

Das Quecksilberjodür besitzt nur eine geringe Beständigkeit, da es mit Leichtigkeit in Quecksilber und Quecksilberjodid verwandelt wird. Da letztere Umwandlung schon durch die Einwirkung des Lichtes bewirkt wird, so ist das Quecksilberjodür im Dunkeln aufzubewahren. Die gleiche Umwandlung bewirken Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure, welche das gebildete Jodid, bei Anwendung eines Ueberschusses, lösen.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Quecksilberjodür nur wenig an. Starke heisse Salpetersäure führt es in Quecksilberjodid und Quecksilberoxydnitrat über, welche beim Erkalten als Doppelsalz: $HgJ^2 + Hg(NO^3)^2$, krystallisiren.

Erhitzt man das Quecksilberjodür, so färbt es sich bei etwa 70° roth, eine Färbung, welche bei weiterem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht. Bei 290° schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, aus der bei vorsichtigem Erhitzen durchsichtige, gelbe Krystalle von unzersetztem Quecksilberjodür, welche isomorph mit dem Quecksilberchlorür sind, sublimiren. Bei stärkerer Erhitzung zerfällt das Quecksilberjodür in Quecksilber und Quecksilberjodürjodid: Hg^4J^6, welches in gelben Blättchen sublimirt.

Das mässig erwärmte Quecksilberjodür nimmt beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an.

Aetzende und kohlensaure Alkalien wirken auf das Quecksilberjodür ähnlich wie auf das Quecksilberchlorür ein (s. dort).

Bei der Behandlung mit kaltem wässerigem Ammoniak verwandelt sich das Quecksilberjodür in ein stickstoffhaltiges, leicht Ammoniak ab-

gebendes, schwarzes Pulver. Erwärmt man das Jodür mit Ammoniak, so findet eine Zerlegung in Quecksilber und Quecksilberjodid statt. Letzteres löst sich in dem überschüssigen, heissen Ammoniak auf und scheidet sich beim Erkalten als weisses Quecksilberjodid-Ammoniak, $HgJ^2 + NH^3$, ab.

Prüfung. Das Präparat sei von gelber oder doch nur grünlich-gelber Farbe (vgl. oben) und verflüchtige sich ohne Rückstand, wenn es in einem Schälchen erhitzt wird.

Mit der 20fachen Menge kalten Alkohols geschüttelt, liefere das Quecksilberjodür ein Filtrat, welches durch starkes Schwefelwasserstoffwasser kaum verändert wird: Quecksilberjodid.

Quecksilberjodid: HgJ^2.

Moleculargewicht: 454.

(In 100 Thln., Hg: 44,05, J: 55,95.)

Syn.: *Hydrargyrum bijodatum rubrum, Mercurius jodatus ruber, Deutojoduretum hydrargyri*, rothes Jodquecksilber, Mercurijodid.

Geschichtliches. Vergl. Quecksilberjodür S. 917.

Vorkommen. Das Quecksilberjodid kommt im Mineralreiche als Coccinit nur sehr selten vor.

Das Quecksilberjodid wird erhalten durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Quecksilber oder durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium.

Darstellung. a) 20 Thle. Quecksilber werden unter Befeuchten mit Alkohol in einem Porcellanmörser allmälig mit 25,4 Thln. Jod so lange verrieben, bis die Masse eine vollständig gleichmässig rothe Farbe besitzt, und kein metallisches Quecksilber mehr wahrzunehmen ist. Da das auf diese Weise gewonnene Quecksilberjodid jedoch stets grössere oder kleinere Mengen von Quecksilberjodür enthält, so ist dasselbe durch Umkrystallisation aus kochendem Alkohol zu reinigen, wobei letzteres ungelöst bleibt.

b)* Eine Lösung von 5 Thln. Jodkalium in 15 Thln. destillirten Wassers werde unter Umrühren in eine erkaltete Lösung von 4 Thln. Quecksilberchlorid in 80 Thln. destillirten Wassers gegossen:

$HgCl^2$	+	2 KJ	=	HgJ^2	+	2 KCl
Quecksilberchlorid		Jodkalium		Quecksilberjodid		Chlorkalium
(271)		(332)		(454)		

Der anfänglich hierbei gebildete Niederschlag von gelbem Quecksilberjodid nimmt sehr bald die schön rothe Farbe der gewöhnlichen, rothen Modification des Quecksilberjodids (s. unten) an. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag abfiltrirt und so lange mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers ausgewaschen, bis im Filtrate durch Silberlösung nur noch eine sehr schwache Trübung verursacht wird. Hierauf werde der Niederschlag bei mässiger Wärme getrocknet. 4 Thle. Quecksilberchlorid liefern theoretisch 6,7 Thle. Quecksilberjodid:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(454)}{HgJ^2} = 4 : x; \; x = 6{,}7.$$

Bei letzterer Darstellungsmethode des Quecksilberjodids, welche gewöhnlich zur Anwendung gelangt und auch von der *Pharm. germ. Ed. II.* vorgeschrieben ist, muss sowohl ein Ueberschuss von Jodkalium, als auch ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid vermieden werden, da beide lösend und verändernd auf das gebildete Quecksilberjodid einwirken (s. unten).

Zur Erzielung einer sehr feinen Vertheilung des Quecksilberjodids kann man die Lösungen des Quecksilberchlorids und Jodkaliums auch gleichzeitig in einem dünnen Strahle unter Umrühren in 100 Thle. kalten Wassers eingiessen.

Eigenschaften. Das nach a) dargestellte Quecksilberjodid bildet zerrieben ein schön scharlachrothes, krystallinisches Pulver, das nach b) bereitete ein heller scharlachroth gefärbtes, feinpulveriges Präparat. Beide Präparate sind ohne Geruch und ohne Geschmack. In Wasser ist das Quecksilberjodid nahezu unlöslich, dagegen löst es sich in 130 Thln. kalten und in 20 Thln. kochenden Alkohols zu einer farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit auf. Auch in Aether, in Chloroform, in Essigsäure, in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, in Salzsäure, in Jodwasserstoffsäure, in vielen Ammoniumsalzen, in den Lösungen vieler Chlor- und Jodmetalle, sowie in Glycerin und in fetten Oelen ist das Quecksilberjodid, namentlich in der Wärme, löslich.

Aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol oder in Eisessig oder in Salpetersäure krystallisirt das Quecksilberjodid in schön scharlachrothen Quadratoctaëdern vom specif. Gewichte 6,2.

Das Quecksilberjodid ist dimorph, indem es nicht nur in jenen rothen Quadratoctaëdern, sondern auch in gelben rhombischen Prismen krystallisirt. Letztere scheiden sich zuweilen neben den rothen Krystallen ab, wenn das Quecksilberjodid aus obigen Lösungsmitteln auskrystallisirt. Auch beim Fällen der alkoholischen Quecksilberjodidlösung mit Wasser, sowie bei der Darstellung des Quecksilberjodids nach b) entsteht zunächst die gelbe Modification des letzteren.

Erhitzt man das rothe Quecksilberjodid, so geht es bei 150° plötzlich in die gelbe Modification über, welche alsdann bei 238° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Beim weiteren Abkühlen oder beim Erschüttern oder Ritzen, geht die gelbe Masse plötzlich unter Entwickelung von Wärme wieder in die rothe Modification über.

Schon beim Schmelzen, schneller bei noch etwas höherer Temperatur, sublimirt das Quecksilberjodid ohne Zersetzung in gelben, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nach kürzerer oder längerer Zeit in Aggregate von rothen Quadratoctaëdern übergehen. Bei diesem Uebergange findet ebenfalls eine Entwickelung von Wärme statt.

Das specif. Gewicht des Quecksilberjodiddampfes ist als 15,6 bis 16,2 (Luft = 1) gefunden worden.

Durch das zerstreute Tageslicht erleidet das Quecksilberjodid kaum eine Veränderung. Im directen Sonnenlichte verändert es die Färbung

Wie bereits erwähnt, ist das Quecksilberjodid in wässerigen Jodmetallen leicht löslich. Diese Löslichkeit beruht auf der Bildung von Doppelsalzen. Aus der heiss gesättigten Lösung des Quecksilberjodids in Jodkalium scheidet sich beim Erkalten zunächst reines Quecksilberjodid ab, bei weiterer Abkühlung oder beim Verdunsten der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt Kalium-Quecksilberjodid: $HgJ^2 + KJ + 1\frac{1}{2} H^2O$, in gelblichen Prismen aus. In absolutem Alkohol und in Aether ist das Kaliumquecksilberjodid ohne Zersetzung löslich, wogegen reines Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzend darauf einwirkt. Eine ähnliche Doppelverbindung: $HgJ^2 + NH^4J + 1\frac{1}{2} H^2O$, geht das Quecksilberjodid mit Jodammonium ein. Eine Lösung des Kaliumquecksilberjodids in überschüssigem Jodkalium findet als Reagens auf Alkaloide Verwendung (13,5 g $HgCl^2$, 50 g KJ, 100 g Wasser; die Lösung auf 1000 g verdünnt).

Auch Quecksilberchlorid wirkt, wie bereits oben erwähnt, auf Quecksilberjodid lösend ein, und zwar ebenfalls unter Bildung einer Doppelverbindung. Trägt man in kochende wässerige Quecksilberchloridlösung so lange Quecksilberjodid ein, als es sich löst, so scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen von Quecksilberjodidchlorid (Quecksilberchlorojodid): $HgJ^2 + 2 HgCl^2$, ab.

Behandelt man das Quecksilberjodid mit kalter, verdünnter Kalioder Natronlauge, so wird ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyjodid: $HgJ^2 + 3 HgO$, abgeschieden, während Quecksilberjodid-Jodkalium in Lösung geht.

Bringt man das Quecksilberjodid mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak zusammen, so färbt es sich zunächst weiss, indem Quecksilberjodid-Ammoniak: $HgJ^2 + NH^3$, gebildet wird. Allmälig löst sich jedoch die weisse Verbindung unter Zurücklassung eines rothbraunen Pulvers von Oxydimercuriammoniumjodid: ($NH^2HgJ + HgO$), auf. Die auf diese Weise erzielte ammoniakalische Lösung enthält Jodammonium und Quecksilberjodid-Ammoniak, welches beim Verdunsten derselben sich in weissen Nadeln abscheidet.

Auf der Bildung jener rothen Verbindung ($NH^2HgJ + HgO$) beruht die Anwendung des Nessler'schen Reagens (vgl. S. 126).

Eine dem Nessler'schen Reagens ähnliche Lösung von ätzkalihaltigem Kaliumquecksilberjodid (1,8 g HgJ^2, 2,5 g KJ, 8 g KOH, Wasser qu. s. für 100 g) hat als Sachse'sches Reagens zum Nachweise von Traubenzucker Verwendung gefunden, da schon eine geringe Menge des letzteren eine Abscheidung von metallischem Quecksilber veranlasst. Milchzucker und Fruchtzucker wirken in gleicher Weise, ohne Einwirkung ist dagegen Rohrzucker.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberjodids ergiebt sich zunächst durch die Flüchtigkeit und die vollständige Löslichkeit desselben in 20 Thln. kochenden Alkohols: Quecksilberjodür, Quecksilberoxyd und andere unlösliche Verbindungen. Letztere Lösung besitze neutrale Reaction und sei ungefärbt. Auf

Zusatz von Ammoniak werde diese alkoholische, vollständig erkaltete und zuvor filtrirte Lösung nur braun gefärbt, aber nicht sofort getrübt: Quecksilberchlorid etc.

Mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, geschüttelt, liefere das Quecksilberjodid ein Filtrat, welches durch Zusatz von Silbernitratlösung nur sehr wenig getrübt und durch Schwefelwasserstoff nur sehr schwach gefärbt wird: Chlorkalium, Jodkalium, Quecksilberchlorid.

Sowohl das Quecksilberjodür, als auch das Quecksilberjodid findet eine arzneiliche Anwendung.

Ausser den beiden Jodverbindungen des Quecksilbers:

Hg^2J^2: Quecksilberjodür,
HgJ^2: Quecksilberjodid,

sind noch zwei andere bekannt, nämlich:

Hg^2J^3 oder Hg^4J^6: Quecksilberjodürjodid
und HgJ^6: Quecksilberhyperjodid oder Quecksilbersuperjodid.

Das Quecksilberjodürjodid: Hg^2J^3 oder $Hg^4J^6 = Hg^2J^2 + 2HgJ^2$, sublimirt, wie bereits oben erwähnt, bei dem raschen Erhitzen von Quecksilberjodür. Dasselbe wird ferner erhalten, wenn man Mercuronitratlösung durch Jodkalium oder durch Jodwasserstoffsäure fällt und den Niederschlag erst dann abfiltrirt, wenn er rein gelb geworden ist.

Das Quecksilberjodürjodid bildet ein gelbes, beim Erhitzen roth werdendes Pulver, welches in dunkelrothen, beim Erkalten gelb werdenden Krystallen sublimirt.

Das Quecksilberhyperjodid oder Quecksilberperjodid: HgJ^6, entsteht als ein brauner, krystallinischer, leicht zersetzbarer Niederschlag, wenn man zu einer auf 50° erwärmten alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid (siehe S. 489) kalte Quecksilberchloridlösung und dann Wasser zusetzt.

Das Quecksilberfluorür: Hg^2F^2, welches durch Digestion des Quecksilberchlorürs mit Fluorsilber erhalten wird, bildet kleine, gelbe, nicht sublimirbare, in Wasser lösliche Krystalle.

Das Quecksilberfluorid: $HgF^2 + 2H^2O$, entsteht als eine weisse krystallinische Masse bei der Behandlung von Quecksilberoxyd mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure.

Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoffe in zwei Verhältnissen:

Hg^2O: Quecksilberoxydul,
HgO: Quecksilberoxyd.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Quecksilbers sind bisher nicht bekannt.

Quecksilberoxydul: Hg^2O.

(In 100 Thln., Hg: 96,15, O: 3,85.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum*, Mercurooxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydul ist zuerst im reinen Zustande von Moscati durch Einwirkung von Aetznatron auf Calomel dargestellt und als *Mercurius cinereus s. praecipitatus s. solubilis Moscati* arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Das Quecksilberoxydul wird bereitet durch Anreiben von fein vertheiltem Quecksilberchlorür (Calomel) mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes (Quecksilberoxydulnitratlösung) mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge:

Hg^2Cl^2	+	2 KOH	=	Hg^2O	+	2 KCl	+	H^2O
Quecksilberchlorür		Kaliumhydroxyd		Quecksilberoxydul		Chlorkalium		Wasser
(471)		(112)		(416)				

$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$	+	2 KOH	=	Hg^2O	+	$2 KNO^3$	+	$3 H^2O$
Quecksilberoxydulnitrat		Kaliumhydroxyd		Quecksilberoxydul		Kaliumnitrat		Wasser
(560)		(112)		(416)				

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene schwarzbraune Masse ist auf einem Filter zu sammeln und nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, unter Abschluss des Lichtes, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydul bildet ein geruch- und geschmackloses, braunschwarzes Pulver, welches in Wasser vollständig unlöslich ist. Das specifische Gewicht des aus Calomel durch Einwirkung von Kalilauge bereiteten Präparates beträgt 10,69.

Das Quecksilberoxydul besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit, da es schon bei der Aufbewahrung am Lichte oder beim Erwärmen, ja sogar schon bei der Darstellung in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt. Eine gleiche Zersetzung bewirken verdünnte Säuren und die Lösungen verschiedener Salze, wie z. B. die des Jodkaliums, Chlorammoniums etc.

Prüfung. Das Quecksilberoxydul sei vollständig flüchtig, löse sich vollständig in verdünnter Salpetersäure und gebe nach dem Schütteln mit Wasser ein Filtrat, welches verdunstet keinen wägbaren Rückstand hinterlässt.

Mercurius solubilis Hahnemanni.

Geschichtliches. Der sogenannte *Mercurius solubilis* ist von Hahnemann zuerst im Jahre 1786 dargestellt und in den Arzneischatz eingeführt worden. Die Zusammensetzung des Präparates wurde besonders durch die Untersuchungen von Bucholz, Pagenstecher, Buchner und Mitscherlich festgestellt.

Unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* oder *Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni* fand, namentlich in früherer Zeit, ein dem Queck-

silberoxydul in seinem Aeusseren sehr ähnliches Präparat arzneiliche Anwendung. Dasselbe besteht jedoch nicht aus reinem Quecksilberoxydul, sondern enthält als wesentlichen Bestandtheil Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, dem je nach der Bereitungsweise kleinere oder grössere Mengen von metallischem Quecksilber und von anderen Quecksilberverbindungen beigemengt sind. Behufs Gewinnung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* fällt man eine sehr verdünnte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, welche frei von Oxydsalz und möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure ist, unter Umrühren mit einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge verdünnter wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, bringt den entstandenen Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln.

Versetzt man die Quecksilberoxydulnitratlösung nur mit soviel Ammoniakflüssigkeit, dass das Gemisch noch schwach sauer reagirt, so besteht der hierdurch gebildete Niederschlag aus einem Gemenge von Quecksilberoxydul: Hg^2O und Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, d. h. Ammoniumnitrat: NH^4NO^3, in dem 2 Atome Wasserstoff durch den zweiwerthigen Atomcomplex $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$ ersetzt sind. Letztere Verbindungen entstehen nach folgenden Gleichungen:

a) $Hg^2(NO^3)^2 + 2NH^4.OH = Hg^2O + 2NH^4.NO^3 + H^2O$
Quecksilberoxydulnitrat, Ammoniumhydroxyd, Quecksilberoxydul, Ammoniumnitrat, Wasser

b) $Hg^2(NO^3)^2 + 2NH^4.OH = NH^2Hg^2NO^3 + NH^4.NO^3 + 2H^2O$
Quecksilberoxydulnitrat, Ammoniumhydroxyd, Mercuroammoniumnitrat, Ammoniumnitrat, Wasser

Lässt man den aus Quecksilberoxydul und Mercuroammoniumnitrat bestehenden Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, aus der derselbe sich abgeschieden hat, in Berührung, so wirkt das gleichzeitig gebildete Ammoniumnitrat zerlegend auf den Niederschlag ein, so dass das Quecksilberoxydul zum Theil in Quecksilberoxyd und Quecksilber:

$$Hg^2O = HgO + Hg$$
Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Quecksilber,

das Mercuroammoniumnitrat theilweise in Mercuriammoniumnitrat und Quecksilber zerfällt:

$$NH^2Hg^2NO^3 = NH^2HgNO^3 + Hg$$
Mercuroammoniumnitrat, Mercuriammoniumnitrat, Quecksilber

Die Bildung letzterer Zersetzungsproducte wird verzögert durch die Anwesenheit von verdünntem Alkohol, sie wird dagegen noch mehr gefördert, wenn ein Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit bei der Darstellung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* zur Anwendung gelangt, oder wenn die Menge des Ammoniumnitrats durch die freie Salpetersäure der zur Darstellung verwendeten Quecksilberoxydulnitratlösung noch beträchtlich vermehrt wird.

Darstellung. 1 Thl. alkoholisches Ammoniak von 10 Proc. NH^3 (*Liquor Ammonii caustici spirituosus s. Dzondii*) werde mit 10 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. verdünnt und dieses Gemisch unter Umrühren so lange in frisch bereitete, 10 procentige Quecksilberoxydulnitratlösung (*Liquor hydrargyri nitrici oxydulati*) eingetragen (15 bis 16 Thle.), bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Der entstandene schwarze Niederschlag werde nach dem Ab-

setzen möglichst schnell von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, nach dem Abfiltriren einige Male mit destillirtem Wasser ausgewaschen und schliesslich zwischen Fliesspapier, bei gewöhnlicher Temperatur, im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute beträgt nach obiger Bereitungsweise etwas mehr als 1 Theil.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben bereitete Präparat bildet ein schweres, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. In überschüssiger, verdünnter Essigsäure löst sich der *Mercurius solubilis Hahnemanni* unter Zurücklassung von etwas metallischem Quecksilber beim Erwärmen auf. Auf dieser Eigenschaft basirt die Bezeichnung *Mercurius solubilis*. Aus der heissen essigsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse nadelförmige Krystalle von Quecksilberoxydulacetat und von Mercuriammoniumnitrat aus.

An stark verdünnte, kalte Salzsäure giebt das frisch bereitete Präparat nur wenig ab. Kalte, unverdünnte officinelle Salzsäure (von 25 Proc. HCl) verwandelt dasselbe in Quecksilberchlorür, welches durch beigemengtes metallisches Quecksilber grau gefärbt ist.

Verdünnte Salpetersäure führt das Präparat beim gelinden Erwärmen zunächst in weisses, basisch-salpetersaures Salz über, welches sich in einem Ueberschusse von Salpetersäure auflöst.

Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entwickelt der *Mercurius solubilis Hahnemanni* Ammoniak. Beim Erhitzen in einem trockenen Reagensglase entwickeln sich aus dem Präparate rothe Dämpfe, gleichzeitig verflüchtigen sich Wasser, Quecksilber und etwas Basisch-Quecksilberoxydnitrat.

Durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit, namentlich unter Anwendung von Wärme, zerfällt das Präparat in Quecksilber, Quecksilberoxyd und in sich lösendes basisches Mercuriammoniumnitrat. Eine gleiche Zersetzung bewirken in der Wärme die Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat, ebenso die von Chlorammonium.

Da der *Mercurius solubilis Hahnemanni* im Lichte allmälig eine Zersetzung in Quecksilber und Basisch-Quecksilberoxydnitrat erleidet, so ist derselbe im Dunkeln aufzubewahren.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des *Mercurius solubilis Hahnemanni* ergiebt sich ausser durch vorstehend erörterte Eigenschaften noch durch die vollständige Flüchtigkeit desselben beim Erhitzen.

Der *Mercurius cinereus Saunderi* und der *Mercurius cinereus Blackii*, welche durch Fällung von Quecksilberoxydulnitratlösung mit Ammoniumcarbonat bereitet werden, haben eine ähnliche Zusammensetzung wie der *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

Aqua phagedaenica nigra.

Syn.: *Aqua mercurialis nigra, Liquor hydrargyri chlorati mitis cum calcaria usta, Aqua nigra*, schwarzes Quecksilberwasser, schwarzes Wasser.

Unter dem Namen *Aqua phagedaenica nigra* (von *φαγέδαινα*, das Geschwür) findet ein Gemisch arzneiliche Anwendung, dessen wesentliche Bestandtheile Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür bilden.

Darstellung. 1 Thl. Quecksilberchlorür (Calomel) werde durch Anreiben in einem Mörser auf das Innigste mit 60 Thln. guten Kalkwassers ge-

mischt und die Flüssigkeit sammt dem fein vertheilten schwarzen Bodensatze dispensirt:

Hg^2Cl^2	+	$Ca(OH)^2$	=	Hg^2O	+	$CaCl^2$	+	H^2O
Quecksilberchlorür (471)		Calciumhydroxyd (74)		Quecksilberoxydul (416)		Chlorcalcium		Wasser

Da nach vorstehender Gleichung 471 Thle. Quecksilberchlorür zur vollständigen Zersetzung 74 Thle. Calciumhydroxyd bedürfen, so werden zur Umsetzung von 1 Thl. Quecksilberchlorür 0,157 Thle. Calciumhydroxyd erforderlich sein:

$$471 : 74 = 1 : x; \quad x = 0{,}157.$$

Wie S. 613 erörtert, enthalten 700 bis 800 Thle. guten Kalkwassers 1 Thl. Calciumhydroxyd, 0,157 Thle. $Ca(OH)^2$ werden somit in 109,9 bis 125,6 Thln. Kalkwassers enthalten sein. Da zur Darstellung von *Aqua phagedaenica nigra* nach obiger Vorschrift auf 1 Thl. Quecksilberchlorür nur 60 Thle. Kalkwasser zur Anwendung gelangen sollen, so muss ein Theil des Calomels unverändert bleiben. Das *Aqua phagedaenica nigra* ist somit ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür in chlorcalciumhaltigem Wasser.

Quecksilberoxyd: HgO.

Moleculargewicht: 216.

(In 100 Thln., Hg: 92,59, O: 7,41.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum*, Mercurioxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxyd wurde bereits im 8. Jahrhundert von Geber durch sehr langes Erhitzen von metallischem Quecksilber bereitet. Das auf diese Weise gewonnene Präparat erhielt von den späteren Chemikern den Namen *Mercurius praecipitatus per se*, da es scheinbar ohne Mitwirkung eines anderen Körpers entstand.

Die Darstellung des Quecksilberoxyds aus Quecksilbernitrat lehrte Raimundus Lullus im 13. Jahrhundert. Das derartig bereitete Präparat wurde von ihm als *Mercurius praecipitatus ruber* bezeichnet.

Wie bereits erwähnt, bildet sich das Quecksilberoxyd, wenn metallisches Quecksilber lange Zeit auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur erhitzt wird, eine Operation, welche man früher behufs Gewinnung des sogenannten *Mercurius praecipitatus ruber per se* in langhalsigen Kolben (sogenannten Phiolen) vornahm. Schneller wird das Quecksilberoxyd gewonnen durch Erhitzen von Quecksilberoxydnitrat, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Je nach der Bereitungsweise und der dadurch bedingten mehr oder minder feinen Vertheilung unterscheidet man a) auf trockenem Wege gewonnenes Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum* und b) auf nassem Wege gewonnenes Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*.

a) Auf trockenem Wege bereitetes Quecksilberoxyd.

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum*, *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Mercurius praecipitatus ruber*, **rothes Quecksilberoxyd, rother Quecksilberpräcipitat, rother Präcipitat, rothes Mercurioxyd.**

Darstellung. 10 Thle. metallisches Quecksilber werden in einem Kolben oder in einer Porcellanschale mit 30 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) übergossen, und das Gemisch so lange im Wasserbade erwärmt, bis alles Quecksilber gelöst ist. Hierauf dampfe man die so erzielte klare Lösung von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydnitrat unter Umrühren im Sandbade zur vollständigen Trockne ein, zerreibe den Rückstand und bringe denselben in dünner Schicht in eine flache Porcellanschale. Letztere bedecke man mit einer anderen Porcellanschale oder mit einem Teller derartig, dass die convexe Seite dieses Deckels sich etwa 1 cm weit über der trockenen Salzmasse befindet, und erhitze alsdann den Inhalt so lange unter zeitweiligem Umrühren im Sandbade, bis beim Abheben des Deckels keine gelben Dämpfe mehr wahrzunehmen sind, vielmehr an dem Deckel sich ein grauer Anflug von metallischem Quecksilber zeigt. Ist letztere Erscheinung eingetreten, so kann man annehmen, dass die im Wesentlichen aus Basisch-Quecksilberoxydnitrat bestehende trockene Salzmasse unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Sauerstoff sich vollständig in Quecksilberoxyd verwandelt hat:

$$[Hg(NO^3)^2 + x\,HgO] = x + 1\,HgO + 2\,NO^2 + O$$

Basisch-Quecksilberoxydnitrat — Quecksilberoxyd — Untersalpetersäure — Sauerstoff

Nach dem Erkalten ist das auf diese Weise gewonnene Quecksilberoxyd durch Zerreiben mit Wasser in einem unglasirten Porcellanmörser oder in einem Mörser von Achat oder Granit und darauf folgendes Schlämmen in ein möglichst feines Pulver zu verwandeln. Reibschalen aus Marmor oder Serpentin sind zu diesem Zwecke nicht anwendbar. Um Spuren von Salpetersäure aus dem derartig fein vertheilten Präparate zu entfernen, ist es erforderlich, dasselbe unter öfterem Umrühren mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, einige Zeit zu digeriren. Hierauf werde das Präparat auf einem Filter oder Colatorium gesammelt, durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von Natronlauge vollständig befreit und schliesslich im Dunkeln bei mässiger Wärme getrocknet.

Bei der Darstellung des Quecksilberoxyds im Grossen pflegt man das aus 10 Thln. Quecksilber in vorstehender Weise gewonnene trockene Basisch-Quecksilberoxydnitrat vor der Ueberführung in Quecksilberoxyd noch mit 10 Thln. metallischen Quecksilbers derartig innig zu verreiben, dass keine Metallkügelchen mehr wahrzunehmen sind. Die auf diese Weise gewonnene graue, pulverige Masse wird alsdann, wie oben erörtert, durch Erhitzen in Quecksilberoxyd übergeführt. Hierbei wird durch Einwirkung des fein vertheilten Quecksilbers auf das Basisch-Quecksilberoxydnitrat zunächst Basisch-Quecksilberoxydulnitrat gebildet, welches schliesslich bei weiterem Erhitzen, unter Abgabe von Untersalpetersäure, in Quecksilberoxyd übergeht:

$$[Hg(NO^3)^2 + x\,HgO] + Hg = [Hg^2(NO^3)^2 + x\,HgO]$$

Basisch-Quecksilberoxydnitrat — Quecksilber — Basisch-Quecksilberoxydulnitrat

$$[Hg^2(NO^3)^2 + x\,HgO] = x + 2\,HgO + 2\,NO^2$$

10 Thle. reines Quecksilber liefern der Theorie nach 10,8 Thle. Quecksilberoxyd:

$$\underset{(200)}{Hg} : \underset{(216)}{HgO} = 10 : x; \quad x = 10,8.$$

In praxi wird die Ausbeute an Quecksilberoxyd nur wenig mehr betragen, als Quecksilber zur Anwendung gelangte.

Eigenschaften. Das in der vorstehenden Weise bereitete Quecksilberoxyd bildet, wenn die Darstellung desselben in grösserem Maassstabe geschah, glänzende, rothgelbe, krystallinische Schuppen oder mehr oder minder zusammenhängende, krystallinische Massen, welche zerrieben ein glanzloses, rothgelbes Pulver liefern. Bei der Darstellung in kleinen Quantitäten resultirt das Quecksilberoxyd nur als ein glanzloses, rothgelbes, krystallinisches Pulver. Das durch Oxydation an der Luft bereitete Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus per se*) bildet bisweilen rhombische Krystalle. Das specifische Gewicht des Quecksilberoxyds beträgt 11,1. Dasselbe ist geruchlos und besitzt einen widrig metallischen Geschmack. Es wirkt äusserst giftig.

In Wasser ist das Quecksilberoxyd nur sehr wenig löslich, jedoch genügt die davon gelöste kleine Menge, um dem damit geschüttelten oder gekochten Wasser eine alkalische Reaction und einen metallischen Geschmack zu verleihen. In Alkohol ist das Quecksilberoxyd unlöslich. Von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Quecksilberoxyd unter Bildung der entsprechenden Quecksilberoxydsalze gelöst.

Beim vorsichtigen Erhitzen nimmt das Quecksilberoxyd, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, zunächst eine rothviolette, allmälig dunkelviolett und schliesslich fast schwarz werdende Färbung an, die jedoch beim Erkalten in die ursprüngliche rothgelbe Farbe wieder übergeht. Bei Temperaturen über 400° erleidet das Quecksilberoxyd eine Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, Producte, die beim Abkühlen sich jedoch theilweise wieder vereinigen (vergl. S. 889). Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Quecksilberoxyd allmälig eine Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Aus diesem Grunde muss das Präparat, um eine Schwärzung desselben zu verhüten, im Dunkeln aufbewahrt werden. In ähnlicher Weise, wie das Licht, wirken auch organische Substanzen, z. B. Fett, Gummi, Milchzucker, Traubenzucker, Pflanzenpulver, schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmälig zersetzend auf Quecksilberoxyd ein, wenn dieselben innig mit demselben verrieben werden und alsdann längere Zeit damit in Berührung bleiben. Schneller als bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich diese Zersetzung in der Wärme. An leicht oxydirbare Stoffe giebt das Quecksilberoxyd in letzterem Falle sogar mit grosser Heftigkeit den Sauerstoff ab. So verpuffen z. B. Kohle und Schwefel mit Lebhaftigkeit, wenn sie gemischt mit Quecksilberoxyd erhitzt werden. Mit Phosphor findet das Verpuffen sogar schon beim Daraufschlagen statt.

Wässerige phosphorige Säure und wässerige schweflige Säure werden namentlich in der Wärme durch Quecksilberoxyd, unter Abscheidung von Quecksilber, in Phosphorsäure, bezüglich in Schwefelsäure übergeführt.

Auch auf eine grössere Anzahl von Halogenverbindungen wirkt das Quecksilberoxyd verändernd ein, indem es ähnlich einer starken Base denselben die Halogenatome ganz oder theilweise entzieht und so jene Verbindungen in Hydroxyde überführt. Bringt man daher eine concentrirte wässerige Lösung von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium mit Quecksilberoxyd zusammen, so macht sich schon in der Kälte eine Einwirkung durch die eintretende alkalische Reaction des Gemenges bemerkbar. Die hierbei sich vollziehende Umsetzung in Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxyd einerseits und Quecksilberchlorid andererseits, wird durch Wärme wesentlich gefördert, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl} + \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl^2}$$

Das nach vorstehender Gleichung gebildete Quecksilberchlorid vereinigt sich hierbei zum Theil mit unverändertem Quecksilberoxyd zu Quecksilberoxychlorid.

Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle werden durch Quecksilberoxyd nicht verändert, dagegen werden aus den Chlorverbindungen des Magnesiums, des Zinks, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Kupfers die Metalle vollständig oder theilweise in Gestalt der entsprechenden Hydroxylverbindungen abgeschieden.

Aehnlich wie die Chlorverbindungen wirken auch die Brom- und Jodverbindungen auf Quecksilberoxyd ein. In überschüssiger Jodkaliumlösung ist in Folge dessen das Quecksilberoxyd vollständig löslich, indem zunächst, entsprechend obiger Gleichung, Kaliumhydroxyd und Quecksilberjodid gebildet werden, und letzteres alsdann als Kaliumquecksilberjodid in Lösung geht.

Ueber die weiteren Eigenschaften des Quecksilberoxyds, namentlich über die Unterscheidungsmerkmale zwischen dem auf trockenem und auf nassem Wege bereiteten s. unter *Hydrargyrum oxydatum flavum*.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Quecksilberoxyd bilde ein äusserst feines, rothgelbes Pulver. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch folgendes Verhalten:

Flüchtigkeit. Erhitzt man etwa 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxydes in einem trockenen Reagensglase, so verflüchtige sich dasselbe vollständig, ohne dass dabei eine Entwickelung rother, sauer reagirender Dämpfe stattfindet: basisch-salpetersaures Salz.

Salpetersäure. Auf einen Gehalt an Salpetersäure prüft man schärfer in folgender Weise: Etwa 0,5 g des zu prüfenden Präparates schüttele man in einem Reagirglase mit 20 bis 30 Tropfen destillirten Wassers an, füge alsdann das gleiche Volum concentrirter, reiner Schwefelsäure zu und überschichte nach dem Absetzen die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung. Es mache sich,

selbst bei längerem Stehen, keine braune Zone an der Berührungsfläche bemerkbar.

Löslichkeit. 1 Thl. des zu prüfenden Quecksilberoxyds löse sich in 5 Thln. reiner, verdünnter officineller Salpetersäure (1 : 1) vollständig klar auf: fremde, unlösliche Beimengungen. Die derartig erzielte Lösung werde durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur schwach opalisirend getrübt: Chlorverbindungen.

Auch in 5 Thln. reiner, verdünnter officineller Salzsäure (1 : 1) löse sich das Quecksilberoxyd vollkommen klar auf. Eine weissliche Trübung würde auf einen Gehalt an Quecksilberoxydul, ein allmälig sich bildender grauer Bodensatz auf einen Gehalt an metallischem Quecksilber hinweisen.

Reaction. Das mit dem zu prüfenden Quecksilberoxyde geschüttelte Wasser zeige nur eine sehr schwache alkalische Reaction. Das Filtrat hinterlasse beim Verdunsten keinen, oder doch nur einen äusserst geringen Rückstand.

Gefälltes Quecksilberoxyd. Beim Erwärmen des auf trockenem Wege bereiteten Quecksilberoxyds mit im Verhältniss von 1 : 10 bereiteter Oxalsäurelösung erleide ersteres keine merkliche Farbenveränderung (auf 1 Thl. HgO sind 10 Thle. Oxalsäurelösung anzuwenden). Zum Vergleiche der Färbung erwärme man 1 Thl. HgO mit 10 Thln. reinen Wassers. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Quecksilberoxyd, welches auf nassem Wege bereitet ist, würde sich in Folge der Bildung von weissem Quecksilberoxydoxalat durch ein Hellerwerden der Farbe zu erkennen geben (vergl. *Hydrargyrum oxydatum flavum*).

Das rothe Quecksilberoxyd findet ausser zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate, sowie bisweilen auch als Oxydationsmittel Verwendung.

b) Auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd.

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*, *Hydrargyrum oxydatum flavum*, *Mercurius praecipitatus flavus*, gelbes oder gefälltes Quecksilberoxyd, gelber Quecksilberpräcipitat, gelber Präcipitat, gelbes Mercurioxyd.

Darstellung. Eine filtrirte Lösung von 10 Thln. Quecksilberchlorid in 200 Thln. lauwarmen destillirten Wassers werde unter Umrühren in eine mässig warme Mischung von 25 Thln. Natronlauge (vom specifischen Gewicht 1,168 bis 1,172 = 15 Proc. NaOH) und 60 Thln. destillirten Wassers gegossen und die Mischung noch einige Zeit, unter öfterem Umrühren, bei 30° bis 40° digerirt:

$HgCl^2$	+	$2\,NaOH$	=	HgO	+	$2\,NaCl$	+	H^2O
Quecksilberchlorid		Natriumhydroxyd		Quecksilberoxyd		Chlornatrium		Wasser
(271)		(80)		(216)				

Nach dem Absetzen werde die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Abgiessen getrennt, letzterer durch wiederholtes Anrühren mit lauwarmem, destillirtem Wasser von Chlornatrium möglichst befreit, schliesslich auf einem Filter gesammelt und noch so lange ausgewaschen, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate durch Silbernitratlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Hierauf werde der Niederschlag zwischen Fliess-

59*

papier im Dunkeln, bei einer 20⁰ bis 30⁰ nicht übersteigenden Temperatur, getrocknet.

10 Thle. Quecksilberchlorid liefern der Theorie nach 7,97 Thle. Quecksilberoxyd:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(216)}{HgO} = 10 : x; \quad x = 7{,}97.$$

Bei der Darstellung des Quecksilberoxyds durch Fällung ist es erforderlich, die Quecksilberchloridlösung in die im Ueberschusse vorhandene Natronlauge zu giessen (nicht umgekehrt!), da anderenfalls schwerlösliches Quecksilberoxychlorid gebildet wird. Da auch bei der regelrechten, im Vorstehenden beschriebenen Bereitungsweise die Bildung von Quecksilberoxychloriden nicht ganz ausgeschlossen ist, so ist es nothwendig, die Mischung, welche überschüssiges Natriumhydroxyd enthalten muss, noch einige Zeit unter Umrühren gelinde zu erwärmen und erst dann den Niederschlag auszuwaschen.

Eigenschaften. Das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd bildet ein amorphes, gelbes, nicht rothes, zartes Pulver, welches die gleiche Zusammensetzung wie das auf trockenem Wege bereitete rothgelbe, krystallinische Präparat und auch die im Vorstehenden erörterten Eigenschaften des letzteren besitzt. Es unterscheidet sich das gefällte, gelbe Quecksilberoxyd von dem auf trockenem Wege bereiteten rothgelben Quecksilberoxyde durch die äusserst feine Vertheilung und die dadurch bedingte leichtere Zersetzbarkeit und Reactionsfähigkeit. In Folge dessen ist die Wirkung des gelben Quecksilberoxyds auf den Organismus eine ungleich heftigere als die des rothen Quecksilberoxyds, so dass es letzterem zu arzneilichen Zwecken nicht substituirt werden darf.

Schon am Licht erleidet das gelbe Quecksilberoxyd eine ungleich raschere und stärkere Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, als dies bei dem rothen Quecksilberoxyde der Fall ist.

Wässerige Oxalsäurelösung führt das gelbe Quecksilberoxyd, wenn es in der Kälte damit geschüttelt wird, allmälig in weisses Quecksilberoxydoxalat über, wogegen das rothe Quecksilberoxyd damit erwärmt werden kann, ohne eine merkliche Zersetzung zu erleiden. Ameisensäure verbindet sich in der Kälte mit beiden Oxyden zu weissem, ameisensaurem Quecksilberoxyde, welches in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Entwickelung von Kohlensäure zerlegt wird.

Erwärmt man das gelbe Quecksilberoxyd mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so geht es in schwarzes Quecksilberoxychlorid über, während das rothe Quecksilberoxyd hierbei seine Farbe nicht verändert, sondern erst bei längerem Kochen geschwärzt wird.

Chlorgas wirkt auf das gelbe Quecksilberoxyd heftig ein, unter Bildung von Quecksilberoxychlorid und Unterchlorigsäureanhydrid (s. S. 231), dagegen wird das rothe Quecksilberoxyd von Chlorgas in der Kälte nur wenig verändert. Bei Gegenwart von Wasser wird gelbes und rothes Quecksilberoxyd in gleicher Weise von Chlor angegriffen, indem Queck-

silberoxychlorid und unterchlorige Säure gebildet werden (siehe S. 231). In ähnlicher Weise verhält sich auch Bromwasser (s. S. 244) und scheint auch Jodwasser zu wirken.

Wässerige Jodsäure wirkt in der Wärme nur auf das gelbe Quecksilberoxyd unter Bildung von weissem, jodsaurem Quecksilberoxyd ein, rothes Quecksilberoxyd wird davon nicht verändert. Erwärmt man das gelbe Quecksilberoxyd gelinde mit kohlensäurefreiem, wässerigem Ammoniak, so geht es schnell in ein hellgelbes Pulver von Dimercuriammoniumhydroxyd: $NHg^2OH + 2H^2O$, über, d. h. Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind. Das rothe Quecksilberoxyd wird unter den gleichen Bedingungen nur sehr langsam verändert. Wird das Dimercuriammoniumhydroxyd in einem trockenen Ammoniakstrome auf 100° erhitzt, so verliert dasselbe Wasser und geht in dunkelbraunes, explosives Dimercuriammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}NHg^2\\NHg^2\end{matrix}\right\}O$, über, d. h. Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}O$, in welchem 4 Atome Wasserstoff je einer Ammoniumgruppe: NH^4, durch 2 Atome des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind.

Von den concentrirten, wässerigen Lösungen des Chlorammoniums, des kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Ammoniums wird das gelbe Quecksilberoxyd leicht aufgenommen, indem Salze des Dimercuriammoniumoxyds: $\left.\begin{matrix}NHg^2\\NHg^2\end{matrix}\right\}O$, oder Doppelsalze des letzteren mit den entsprechenden Quecksilberoxydsalzen gebildet werden. Das rothe Quecksilberoxyd wird unter den gleichen Bedingungen ungleich weniger angegriffen, als das gelbe Quecksilberoxyd.

Prüfung. Die Reinheit des gelben Quecksilberoxyds ergiebt sich durch die vorstehenden Merkmale und durch die unter *Hydrargyrum oxydatum rubrum* angegebenen Prüfungsmethoden zu erkennen.

Aqua phagedaenica lutea.

Syn.: *Aqua mercurialis lutea, Liquor hydrargyri bichlorati corrosivi cum calcaria usta*, phagedänisches Wasser, Altschadenwasser.

Unter obigen Namen ist ein Gemisch aus frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd und chlorcalciumhaltigem verdünntem Kalkwasser im arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. 1 Thl. sehr fein gepulvertes Quecksilberchlorid werde in einem Mörser, unter allmäligem Zusatze, mit 300 Thln. Kalkwassers verrieben:

$$HgCl^2 + Ca(OH)^2 = HgO + CaCl^2 + H^2O$$

$HgCl^2$	$Ca(OH)^2$	HgO	$CaCl^2$	H^2O
Quecksilberchlorid	Calciumhydroxyd	Quecksilberoxyd	Chlorcalcium	Wasser
(271)	(74)			

Nach vorstehender Gleichung bedürfen 271 Thle. Quecksilberchlorid zur vollständigen Zersetzung 74 Thle. Calciumhydroxyd, 1 Thl. Quecksilberchlorid wird also hierzu 0,273 Thle. Calciumhydroxyd erfordern:

$$271 : 74 = 1 : x; \quad x = 0{,}273.$$

Wie S. 613 erörtert, enthalten 700 bis 800 Thle. guten Kalkwassers 1 Thl. Calciumhydroxyd, 0,273 Thle. des letzteren werden somit in 191,1 bis 218,4 Thln. Kalkwassers enthalten sein, so dass nach obiger Vorschrift ein beträchtlicher Ueberschuss an Kalkwasser zur Anwendung gelangt.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des gefällten Quecksilberoxyds im Lichte werde das *Aqua phagedaenica lutea* zur Dispensation frisch bereitet.

Fügt man zu überschüssiger gesättigter Quecksilberchloridlösung tropfenweise Kalkwasser, so entsteht zunächst eine bräunliche Trübung von Quecksilberoxychlorid, welche beim Umschütteln der Mischung wieder verschwindet, in Folge der Bildung einer löslichen Doppelverbindung von Quecksilberoxychlorid und Quecksilberchlorid. Bei weiterem Zusatze von Kalkwasser wird alsdann braunrothes, sich nicht mehr auflösendes Oxychlorid gebildet, welches schliesslich durch überschüssiges Kalkwasser in gelbes Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim Anreiben von trockenem Quecksilberchlorid mit Kalkwasser.

Verbindungen des Quecksilbers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1. Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze.

Die Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze leiten sich von den betreffenden Säuren in der Weise ab, dass in den letzteren je zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome des zweiwerthigen Quecksilbers, welche durch je eine Affinität zu einem zweiwerthigen Atomcomplexe $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$, vereinigt sind, ersetzt werden.

Quecksilberoxydulchlorat, Mercurochlorat: $Hg^2(ClO^3)^2$, bildet rhombische, durchsichtige Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Darstellbar durch Verdunsten einer Lösung von frisch gefälltem Hg^2O in wässeriger Chlorsäure über Schwefelsäure.

Quecksilberoxydulbromat: $Hg^2(BrO^3)^2$, und Quecksilberoxyduljodat: $Hg^2(JO^3)^2$, können entsprechend dem Chlorat bereitet werden.

Quecksilberoxydulsulfit ist nicht sicher bekannt.

Quecksilberoxydulsulfat, Mercurosulfat: *Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum*: Hg^2SO^4, bildet sich beim Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem metallischem Quecksilber, oder durch Fällung einer Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in verdünnter Salpetersäure mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze. Das Quecksilberoxydulsulfat bildet ein weisses, schweres Krystallmehl, oder kleine, farblose Prismen. In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich (1 : 500), dagegen löst es sich leicht in heisser, concentrirter Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten zum Theil wieder krystallinisch aus, ein anderer Theil desselben kann durch Wasser gefällt werden.

Beim Erhitzen schmilzt das Quecksilberoxydulsulfat ohne Zersetzung zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es grösstentheils ohne Zersetzung.

Quecksilberoxydulnitrat: $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 560.

(In 100 Thln., Hg: 71,43, N: 5,0, O: 17,14, H^2O: 6,43 oder Hg^2O: 74,28, N^2O^5: 19,29, H^2O: 6,43.)

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, *Hydrargyrum nitricum*, salpetersaures Quecksilberoxydul, Mercuronitrat.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydulnitrat ist gemengt mit Quecksilberoxydnitrat bereits von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert dargestellt und als *Vitriolum mercurii* arzneilich angewendet worden. Die Verschiedenheit des Quecksilberoxydulnitrats von dem Quecksilberoxydnitrat lehrte zuerst Bergmann im Jahre 1775 kennen.

Das Quecksilberoxydulnitrat bildet sich bei der Einwirkung kalter, verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges metallisches Quecksilber, wogegen concentrirte Salpetersäure, namentlich beim Erwärmen, die Bildung von Quecksilberoxydnitrat veranlasst.

Darstellung. 1 Thl. metallisches Quecksilber wird in einer Porcellanschale mit 1 Thl. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) übergossen und alsdann das Gemenge, vor Staub geschützt, einige Tage an einem kühlen Orte bei Seite gestellt:

$6Hg$	$+ 8HNO^3$	$+ 2H^2O$	$= 3[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$	$+ 2NO$
Quecksilber	Salpetersäure	Wasser	Quecksilberoxydulnitrat	Stickoxyd
(1200)	(504 = 1680 v. 30 Proc.)		(1680)	

Das nach obiger Vorschrift im Ueberschusse vorhandene Quecksilber löst sich allmälig zum Theil auf, unter Entwickelung von Stickoxyd, welches an der Luft sich in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt. Das in Folge dessen gebildete Quecksilberoxydulnitrat scheidet sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche des Quecksilbers in Krystallen aus. Sobald sich die Menge derselben nicht mehr vermehrt, sammle man die Salzmasse auf einem Trichter, welcher lose mit einem Glasstabe verstopft ist und lasse die Mutterlauge und das noch unveränderte Quecksilber möglichst vollständig abfliessen. Die so gewonnenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus warmem Wasser zu reinigen. Zu diesem Behufe übergiesse man dieselben in zerriebenem Zustande mit ungefähr dem gleichen Gewichte warmen Wassers, füge einige Tropfen Salpetersäure zu, filtrire die vollkommen klare Lösung in ein Becherglas und stelle dieselbe 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Wegen der leichten Oxydirbarkeit des Quecksilberoxydulnitrats empfiehlt es sich nicht, zur Erzielung weiterer Krystallisationen, die bei der Darstellung desselben erhaltenen Mutterlaugen einzudampfen. Häufig bewirken dieselben jedoch noch neue Krystallisationen von Quecksilberoxydulnitrat, wenn sie mit dem ungelöst gebliebenen Quecksilber abermals in Berührung gebracht werden. Auch lassen sich dieselben im Verein mit der Mutterlauge, welche beim Umkrystallisiren des Quecksilberoxydulnitrats resultirt, zur Darstellung von Queck-

silberoxyd (s. S. 928), oder, nach der Verdünnung mit Wasser, zur Bereitung von gefälltem Calomel (s. S. 899) verwenden.

Das rückständige Quecksilber kann nach dem sorgfältigen Auswaschen mit destillirtem Wasser und Trocknen als reines Quecksilber weitere Verwendung finden.

Die Ausbeute an Quecksilberoxydulnitrat müsste der Theorie nach (vergl. obige Gleichung) ebenso viel betragen, als die Menge Salpetersäure von 30 Proc., welche bei der Darstellung desselben zur Anwendung kam. In praxi beträgt die Ausbeute jedoch nur etwa die Hälfte davon.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydulnitrat krystallisirt gewöhnlich in farblosen, schwach nach Salpetersäure riechenden Tafeln oder Säulen, welche 2 Molecüle Krystallwasser enthalten: $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O$. Unter gewissen Bedingungen scheidet sich das Quecksilberoxydulnitrat bei der Darstellung auch wasserfrei, sowie auch mit 4 und 6 Mol. Krystallwasser aus.

An trockener Luft, schneller über Schwefelsäure, verliert das Salz sein Krystallwasser. Erhitzt, schmilzt das Quecksilberoxydulnitrat bei 70° unter theilweiser Zersetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilberoxyd und Untersalpetersäure:

$$Hg^2(NO^3)^2 = 2HgO + 2NO^2.$$

In ungefähr gleich viel warmen Wassers löst sich das Quecksilberoxydulnitrat klar auf zu einer Flüssigkeit von saurer Reaction und von ätzend-metallischem Geschmacke. Leichter noch erfolgt die Lösung des Salzes auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Durch viel Wasser erleidet das Quecksilberoxydulnitrat eine theilweise Zersetzung, indem sich hellgelbes, basisch-salpetersaures Salz abscheidet:

$$Hg^2(NO^3)^2 + H^2O = Hg^2\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases} + HNO^3$$

Quecksilberoxydulnitrat — Wasser — Basisch-Quecksilberoxydulnitrat — Salpetersäure

Die nach vorstehender Gleichung bei Zusatz von viel Wasser aus dem Quecksilberoxydulnitrat abgespaltene Salpetersäure erhält einen Theil des Salzes stets unzersetzt in Lösung. Ausser obigem Basisch-Quecksilberoxydulnitrat sind noch eine ganze Reihe basischer Mercuronitrate bekannt, welche zum Theil gut krystallisiren. Die grössere oder geringere Basicität letzterer Verbindungen hängt ab von der Menge und von der Temperatur des Wassers, welches auf das neutrale Mercuronitrat einwirkt. Werden die basischen Mercuronitrate mit Wasser gekocht, so erleiden sie eine weitere Zersetzung in Quecksilberoxyd und Basisch-Mercuronitrat.

Die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats in verdünnter Salpetersäure färbt die Haut roth; allmälig gehen jedoch die rothen Flecke, in Folge der Reduction des Quecksilbernitrats zu Metall, in Schwarz über. In gleicher Weise wie die Haut werden auch alle Eiweisskörper durch Quecksilberoxydulnitratlösung geröthet, so dass man sich einer derartigen Lösung zur Erkennung der letzteren bedienen kann. Zu diesem Zwecke

findet eine oxydhaltige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat unter dem Namen „**Millon'sches Reagens**" Verwendung.

Die Darstellung des Millon'schen Reagens geschieht durch Lösen von 1 Thl. metallischen Quecksilbers in 1 Thl. kalter, rauchender Salpetersäure oder in 1 Thl. Salpetersäure von spec. Gew. 1,4 (zuletzt unter mässiger Erwärmung), und Verdünnen der auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Lösung mit 2 Thln. destillirten Wassers. Nach dem Absetzen werde schliesslich die klare Flüssigkeit von dem etwa abgeschiedenen krystallinischen Niederschlage klar abgegossen.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberoxydulnitrats ergiebt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit der Krystalle — ein grösserer Gehalt an basischem Salze zeigt sich häufig schon durch eine Gelbfärbung derselben an — und die vollständige Löslichkeit derselben in gleich viel warmen Wassers, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Die Anwesenheit von basisch-salpetersaurem Salz würde sich in letzterem Falle durch die Abscheidung eines gelben, zuweilen durch Quecksilber grau gefärbten, aus Basisch-Quecksilberoxydnitrat bestehenden Niederschlages kennzeichnen.

Beim Erhitzen verflüchtige sich das zu prüfende Salz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Quecksilberoxydsalz. 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxydulnitrats werde mit der gleichen Menge Chlornatrium verrieben und alsdann das Gemisch mit Wasser ausgezogen. Bei Abwesenheit von Quecksilberoxydsalz erleidet das klare Filtrat weder durch Schwefelwasserstoffwasser eine Bräunung, noch durch Zinnchlorürlösung eine Trübung, indem alles Quecksilberoxydulnitrat durch das Chlornatrium in unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) übergeführt wird. Das etwa vorhandene Quecksilberoxydsalz geht dagegen als Quecksilberchlorid in Lösung und kann daher in der filtrirten Flüssigkeit durch obige Reagentien nachgewiesen werden:

$Hg^2(NO^3)^2$	+	$2\,NaCl$	=	Hg^2Cl^2	+	$2\,NaNO^3$
Quecksilberoxydulnitrat		Chlornatrium		Quecksilberchlorür		Natriumnitrat
$Hg(NO^3)^2$	+	$2\,NaCl$	=	$HgCl^2$	+	$2\,NaNO^3$
Quecksilberoxydnitrat		Chlornatrium		Quecksilberchlorid		Natriumnitrat

Liquor hydrargyri nitrici oxydulati.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum solutum, Liquor Bellostii,* flüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul, gelöstes Mercuronitrat.

Unter obigem Namen ist eine 10 Proc. Quecksilberoxydulnitrat, $[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]$, enthaltende Lösung im arzneilichen Gebrauche, welche möglichst nur zur Dispensation bereitet werde.

Darstellung. 100 Thle. krystallisirten Quecksilberoxydulnitrats werden in einem Porcellanmörser fein zerrieben, hierauf 15 Thle. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) zugesetzt und schliesslich das Gemisch unter Vermeidung von Wärme in so viel destillirtem Wasser aufgelöst, dass die ganze Menge 1000 Thle. beträgt.

Der in vorstehender Weise bereitete *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* bilde eine klare, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,10 bei 15⁰ C., welche frei sei von Quecksilberoxydnitrat (siehe unter *Hydrarg. nitric. oxydul.*).

Da das Quecksilberoxydulnitrat im gelösten Zustande leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in Folge dessen theilweise in Quecksilberoxydnitrat verwandelt, so werde die Lösung des ersteren zum arzneilichen Gebrauche entweder jedesmal frisch bereitet oder, wenn sie vorräthig gehalten wird, in wohl verschlossenen Gefässen über etwas metallischem Quecksilber aufbewahrt. Durch letzteres wird die Oxydation möglichst verhindert.

Die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats dient zur Darstellung von gefälltem Calomel, von *Mercurius solubilis Hahnemanii*, sowie als Reagens auf freies Ammoniak (s. S. 267).

Quecksilberoxydulphosphat, Mercurophosphat, *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum*: $Hg^6(PO^4)^2$, wird als ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten durch Eingiessen einer Lösung von 10 Thln. Quecksilberoxydulnitrat in eine solche von 8 Thln. Zweibasisch-Natriumphosphat. Letzteres sei im Ueberschuss vorhanden.

Quecksilberoxydulcarbonat, Mercurocarbonat: Hg^2CO^3, entsteht als ein hellgelber, in Wasser unlöslicher, wenig beständiger Niederschlag, wenn eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in eine Lösung von saurem Natriumcarbonat gegossen wird.

Quecksilberoxydularsenit, Mercuroarsenit, entsteht als ein weisser Niederschlag beim Zusammenbringen von Kaliumarsenit- und Mercuronitratlösung.

Quecksilberoxydularsenat, Mercuroarsenat: $Hg^2HAsO^4 + \frac{1}{2}H^2O$. scheidet sich als ein weisser, allmälig orangeroth werdender Niederschlag aus beim Zusatz von Arsensäure- oder Natriumarsenatlösung zu Mercuronitratlösung. Beim Erwärmen wird derselbe purpurfarben und krystallinisch.

Quecksilberoxydulchromat, Mercurochromat, scheidet sich als ziegelrothes Pulver ab beim Vermischen von Quecksilberoxydulnitrat- und Kaliumchromatlösung. Dasselbe entspricht der Formel: $3Hg^2CrO^4 + Hg^2O$. Durch Kochen mit etwas Salpetersäure geht es in ein schön rothes, krystallinisches Pulver über, welches aus dem neutralen Chromat Hg^2CrO^4 besteht.

2. Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze.

Die Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze leiten sich von den betreffenden Säuren in der Weise ab, dass in den letzteren je 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind.

Quecksilberoxydsulfit: $HgSO^3$, ist in reinem Zustande kaum bekannt. Mit den Sulfiten der Alkalimetalle verbindet es sich zu beständigeren Doppel-

verbindungen. Letztere scheiden sich allmälig aus bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu überschüssiger, gesättigter Alkalisulfitlösung. Z. B.: $HgSO^3 + K^2SO^3 + H^2O$, $HgSO^3 + Na^2SO^3 + H^2O$. Beim Kochen mit Wasser erleiden diese Doppelsulfite eine Zersetzung.

Die Chlorate, Bromate und Jodate des Quecksilberoxyds entstehen durch Lösen von HgO in den wässerigen Säurelösungen. Das Bromat ist in Wasser schwer löslich, das Chlorat und Jodat sind leichter in Wasser löslich.

Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4$.

(In 100 Thln., Hg: 67,57, S: 10,81, O: 21,62 oder HgO: 72,97, SO^3: 27,03.)

Syn.: *Hydrargyrum sulfuricum oxydatum*, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Mercurisulfat.

Geschichtliches. Ein Gemisch aus Quecksilberoxydul- und Oxydsulfat wurde bereits im 14. Jahrhundert durch Erhitzen von Quecksilber und Schwefelsäure bereitet. Die Darstellung von Basisch-Quecksilberoxydsulfat, der später als *Turpethum minerale* bezeichneten Verbindung, lehrte bereits im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus.

Ueber die Darstellung des Quecksilberoxydsulfats siehe unter Quecksilberchlorid Seite 910.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydsulfat bildet eine weisse, krystallinische Masse, oder wenn es aus überschüssiger Schwefelsäure krystallisirt worden ist, silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen nimmt das Salz, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, zunächst eine gelbe, dann braune Farbe an, die beim Erkalten wieder in Weiss übergeht. Bei Rothgluth zersetzt sich das Quecksilberoxydsulfat zunächst in Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Quecksilberoxydulsulfat, welches schliesslich bei längerem Erhitzen eine weitere Zerlegung in Quecksilber, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff erleidet.

Bringt man das Quecksilberoxydsulfat mit sehr wenig Wasser zusammen, so geht es allmälig in weisse Krystalle: $HgSO^4 + H^2O$, über. Durch Zusatz von viel Wasser, namentlich in der Wärme, wird das Quecksilberoxydsulfat in freie Schwefelsäure und in gelbes Basisch-Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4 + 2HgO$, gespalten. Letztere Verbindung war früher unter dem Namen Mineralturpeth, mineralischer Turbith, *Turpethum minerale* oder *Hydrargyrum sulfuricum basicum* im arzneilichen Gebrauche.

Das Mineralturpeth kann einfacher in folgender Weise bereitet werden: 10 Thle. Quecksilberoxydnitratlösung [*Liquor hydrargyri nitrici oxydati* (s. dort)] werden unter Umrühren in eine heisse Lösung von 5 Thln. krystallirten Natriumsulfats in 20 Thln. Wassers gegossen. Nach dem Erkalten werde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, und alsdann im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das neutrale Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4$, dient als Ausgangsmaterial zur fabrikmässigen Darstellung von Quecksilberchlorür und von Quecksilberchlorid (s. dort), sowie gemengt mit saurem Kaliumsulfat zur Füllung galvanischer Batterien.

Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydatum, Hydrargyrum nitricum*, salpetersaures Quecksilberoxyd, Mercurinitrat.

Das neutrale Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, ist nur schwierig im reinen krystallisirten Zustande zu erhalten, da dasselbe einestheils sehr zerfliesslich ist, andererntheils aber auch grosse Neigung besitzt, basische Salze zu bilden.

Darstellung. Das neutrale Quecksilberoxydnitrat wird erhalten: a) durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilberoxyd in 2 Thln. reiner, officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), oder b) durch Kochen von 1 Thl. metallischen Quecksilbers mit 3 Thln. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), bis eine herausgenommene Probe in verdünnter Kochsalzlösung keine Trübung mehr hervorruft (Quecksilberchlorür), d. h. bis alles Quecksilberoxydulnitrat in Quecksilberoxydnitrat verwandelt ist.

a)	HgO	+	2 HNO^3	=	$Hg(NO^3)^2$	+	H^2O
	Quecksilberoxyd (216)		Salpetersäure (126 = 420 v. 30 Proc.)		Quecksilberoxydnitrat (324)		Wasser

b)	3 Hg	+	8 HNO^3	=	3 $Hg(NO^3)^2$	+	2 NO	+	4 H^2O
	Quecksilber (600)		Salpetersäure (504 = 1680 von 30 Proc.)		Quecksilberoxydnitrat (972)		Stickoxyd		Wasser

Wird die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung von Quecksilberoxydnitrat über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Salz in weissen, zerfliesslichen Krystallen aus von der Zusammensetzung: $2 Hg(NO^3)^2 + H^2O$. Dasselbe Salz wird auch aus seiner concentrirten Lösung durch rauchende Salpetersäure abgeschieden. Bei — 15° krystallisiren aus der concentrirten Lösung des Quecksilberoxydnitrats farblose, rhombische Tafeln von der Zusammensetzung: $Hg(NO^3)^2 + 8 H^2O$.

Wie bereits erwähnt, besitzt das Quecksilberoxydnitrat grosse Neigung, basische Salze zu bilden. Schon beim Verdünnen der möglichst säurefreien Lösung des neutralen Salzes mit viel kaltem Wasser, ebenso beim Eindampfen der Lösung desselben, scheidet sich ein weisses, pulveriges Salz von der Formel: $Hg(NO^3)^2 + 2 HgO + H^2O$ aus, welches beim Auswaschen mit warmem Wasser zunächst in noch basischere Verbindungen und schliesslich in reines Quecksilberoxyd übergeht.

Das Quecksilberoxydnitrat dient im mehr oder minder basischen Zustande als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Quecksilberoxyd.

Liquor hydrargyri nitrici oxydati.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydatum solutum*, flüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd, gelöstes Mercurinitrat.

Unter obigen Namen war früher eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat, welche 12,5 Proc. Quecksilberoxyd: HgO, oder 18,75 Proc. Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, enthielt, im arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. 12,5 Thle. Quecksilberoxyd werden durch gelindes Erwärmen in einem Kölbchen in 25 Thln. reiner officineller Salpetersäure (von

30 Proc. HNO^3) gelöst und die erkaltete Lösung alsdann mit destillirtem Wasser bis auf 100 Thle. verdünnt.

Die nach vorstehender Vorschrift bereitete Lösung von Quecksilberoxydnitrat bildet eine farblose, stark saure und ätzende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,175 bis 1,185, welche ähnlich wie die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats die Haut und alle Eiweisskörper roth färbt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor hydrargyri nitrici oxydati* ergiebt sich durch das richtige specifische Gewicht, die vollständige Flüchtigkeit des bei dem Verdunsten verbleibenden Rückstandes und das Nichtgetrübtwerden desselben durch Zusatz sowohl von verdünnter Salzsäure: Quecksilberoxydulnitrat, als auch von Silbernitratlösung: Quecksilberchlorid.

Eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat, welche 7,72 Proc. Quecksilberoxyd, entsprechend 11,58 Proc. Quecksilberoxydnitrat, enthält, findet Verwendung zur maassanalytischen Bestimmung des Harnstoffes (vergl. II. organ. Theil).

Unguentum hydrargyri citrinum.

Syn.: *Unguentum mercuriale citrinum, Unguentum hydrargyri nitrici, Unguentum citrinum, Balsamum mercuriale,* gelbe Quecksilbersalbe.

Unter vorstehenden Bezeichnungen findet ein Gemisch aus Quecksilberoxydnitratlösung und Fett arzneiliche Anwendung (Krätzsalbe).

Darstellung. 1 Thl. metallisches Quecksilber werde unter Anwendung von Wärme in 3 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) gelöst, die erzielte Lösung etwa 5 Minuten lang in einem Kölbchen gekocht und alsdann zum Erkalten bei Seite gestellt. Die auf diese Weise bereitete, etwa 30° C. warme Quecksilberlösung werde hierauf in einem Porcellanmörser mit 18 Thln. geschmolzenen und wieder halb erkalteten Schweinefetts innig gemischt und die dickflüssige Masse schliesslich in Papierkapseln ausgegossen. Nach dem Erkalten werde die Masse mittelst eines Hornspatels (eiserne Gegenstände dürfen nicht damit in Berührung gebracht werden) in kleine Würfel geschnitten und diese vor Licht geschützt aufbewahrt.

An Stelle obiger Quecksilberlösung kann auch eine Auflösung von 1,1 Thle. Quecksilberoxyd in 2,2 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) mit 18 Thln. Fett in der angegebenen Weise gemischt werden.

Die gelbe Quecksilbersalbe besitzt die Consistenz des Talges. Im frisch bereiteten Zustande zeigt dieselbe eine blassgelbliche Farbe, welche jedoch bei der Aufbewahrung allmälig in Weiss übergeht.

Quecksilberoxydphosphat, *Hydrargyrum phosphoricum oxydatum,* Mercuriphosphat: $Hg^3(PO^4)^2$, wird als ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat (100 Thln. *Liquor hydrargyri nitrici oxydati*) unter Umrühren in eine im Ueberschusse vorhandene Lösung von Zweibasisch-Natriumphosphat [25 Thle. ($Na^2HPO^4 + 12H^2O$) in 150 Thln. Wassers] giesst.

Quecksilberchloridlösung wird durch Zweibasisch-Natriumphosphat nicht gefällt. Fügt man daher zu dem nach obigen Angaben frisch gefällten Quecksilberoxydphosphat Kochsalzlösung, so verschwindet der Niederschlag wieder, da er sich mit dem Chlornatrium zu Quecksilberchlorid und Natriumphosphat umsetzt.

Quecksilberoxydcarbonat, Mercuricarbonat, ist nur in Gestalt von basischen Salzen bekannt. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $HgCO^3 + 2HgO$ entsteht als ein braunrother Niederschlag, wenn man eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat in überschüssige Kaliumbicarbonatlösung giesst. Bei Anwendung einer im Ueberschusse vorhandenen Lösung von neutralem Kaliumcarbonat oder von neutralem Natriumcarbonat entsteht ein rothbrauner Niederschlag: $HgCO^3 + 3HgO$.

Ueber das Verhalten von Quecksilberchloridlösung gegen saures und neutrales Natriumcarbonat s. S. 570.

Quecksilberoxydarsenit, Mercuriarsenit, entsteht als weisser Niederschlag beim Zusammenbringen von Kaliumarsenit- und Mercurinitratlösung.

Quecksilberoxydarsenat, Mercuriarsenat, bildet einen gelben Niederschlag, wenn Lösungen von Mercurinitrat und Arsensäure oder Natriumarsenat zusammengebracht werden.

Quecksilberoxydchromat: $HgCrO^4$, **Mercurichromat,** wird in dunkelrothen Prismen erhalten durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit wässeriger Chromsäurelösung (gleiche Theile HgO und CrO^3) bis alles Quecksilberoxyd verschwunden ist. Beim Zusammenbringen von Mercurinitrat- und Kaliumdichromatlösung entsteht ein ziegelrother Niederschlag: $HgCrO^4 + 2HgO$.

Schwefelverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwefel nur in **einem** Mengenverhältnisse zu **Quecksilbersulfid** oder **Mercurisulfid**: HgS.

Ein dem Quecksilberoxydul entsprechendes **Quecksilbersulfür** oder **Mercurosulfid**: Hg^2S, **ist nicht bekannt.** In allen Fällen, wo man die Bildung letzterer Verbindung erwarten sollte, entsteht nur ein Gemisch aus Quecksilbersulfid und Quecksilber.

Das **Quecksilbersulfid**: HgS, ist in zwei Modificationen bekannt: a) in einer krystallinischen, rothen Modification: **rothes Quecksilbersulfid** oder *Hydrargyrum sulfuratum rubrum*; b) in einer amorphen, schwarzen Modification: **schwarzes Quecksilbersulfid** oder *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*.

a) Rothes Quecksilbersulfid: HgS.

Moleculargewicht: 232.

(In 100 Thln., Hg: 86,21, S: 13,79.)

Syn.: *Hydrargyrum sulfuratum rubrum*, *Cinnabaris*, rothes Schwefelquecksilber, rothes Mercurisulfid, Zinnober, Vermillon.

Geschichtliches. Das rothe Schwefelquecksilber fand bereits im Alterthume in Gestalt des natürlich vorkommenden Zinnobers als Malerfarbe Verwendung, wurde jedoch häufig mit Mennige und anderen rothen Farbstoffen verwechselt.

Die künstliche Darstellung des Zinnobers auf trockenem Wege aus Quecksilber und Schwefel scheint bereits den arabischen Chemikern, besonders Geber (8. Jahrhundert), bekannt gewesen zu sein, wogegen die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege erst im Jahre 1687 durch G. Schulz beschrieben wurde. Die praktische Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege lehrte Kirchhoff im Jahre 1797, später Brunner und Döbereiner näher kennen.

Die Zusammensetzung des rothen Schwefelquecksilbers ist endgültig durch die Untersuchungen von Proust (1801) und Seguin (1814) festgestellt worden, indem dieselben den Nachweis lieferten, dass in dem Zinnober kein Sauerstoff, sondern nur Quecksilber und Schwefel enthalten sei. Den Nachweis der gleichen Zusammensetzung von rothem und schwarzem Schwefelquecksilber führte erst Fuchs im Jahre 1833, welcher gleichzeitig ermittelte, dass der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen nur darin besteht, dass das rothe Schwefelquecksilber sich in dem krystallinischen, das schwarze Schwefelquecksilber dagegen in dem amorphen Zustande befindet.

Vorkommen. Ueber das Vorkommen des Zinnobers siehe unter Quecksilber S. 885.

Der natürlich vorkommende Zinnober — Bergzinnober, *Cinnabaris nativa* — besitzt nicht den Grad der Reinheit, dass er directe Verwendung als Malerfarbe oder zu pharmaceutischen Zwecken finden könnte. Aus diesem Grunde stellt man den Zinnober, welcher als Farbematerial etc. benutzt werden soll, künstlich dar, und zwar geschieht dies theils auf trockenem, theils auf nassem Wege — *Cinnabaris facticia.*

Darstellung.

a) Auf trockenem Wege. Die Hauptmenge des auf trockenem Wege künstlich dargestellten Zinnobers wird in Idria (Krain), in Holland und in China gewonnen.

Behufs Darstellung von Zinnober vermischt man in Idria je 21 kg Quecksilber mit 4 kg Schwefel in kleinen Fässern, die inwendig mit vorspringenden Leisten versehen sind und durch ein Mühlwerk in Rotation versetzt werden. Sind beide Körper zu einer schwarzen, pulverigen Masse vereinigt, so bringt man je 50 kg davon in gusseiserne, birnförmige Kolben, welche mit einem eisernen Helme verschlossen sind, und erhitzt die Masse so lange gelinde, bis die anhaftende Feuchtigkeit und der überschüssige Schwefel sich verflüchtigt haben. Unter lebhafter Feuererscheinung findet hierbei eine vollständige Vereinigung von Quecksilber und Schwefel zu Schwefelquecksilber statt. Nach Beendigung dieses Processes ersetzt man die eisernen Helme durch thönerne, die mit einer Vorlage verbunden sind, und bewirkt durch verstärktes Feuer die Sublimation des Schwefelquecksilbers, welches sich als Zinnober in dem thönernen Helme ansetzt. Nach Beendigung der Sublimation und dem Erkalten des Apparates wird der Helm zerschlagen, und es werden nur die intensiv dunkelroth gefärbten Stücke des Sublimates in den Handel gebracht. Die weniger lebhaft gefärbten Stücke werden einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Die auf diese Weise gewonnenen, dunkelrothen, krystallinischen Massen werden zerkleinert und zwischen Mühlsteinen auf das Feinste zermahlen. Den

derartig fein vertheilten Zinnober — Vermillon — kocht man alsdann mit verdünnter Kalilauge aus, wäscht ihn hierauf anfangs mit verdünnter Lauge und schliesslich anhaltend mit Wasser aus, um ihn endlich bei 70 bis 90° C. zu trocknen.

In einer ähnlichen Weise wie in Idria wird auch in Holland der Zinnober dargestellt. An Stelle der gusseisernen Sublimirkolben pflegt man jedoch hier thönerne Sublimirgefässe zu verwenden, welche man mit möglichst genau anschliessenden Eisenplatten verschliesst.

Ein Zusatz von 1 Proc. Schwefelantimon soll bei nochmaliger Sublimation die Farbe des Zinnobers wesentlich feuriger machen, namentlich wenn der nach der Resublimation erzielte Zinnober noch mehrere Male mit Schwefelleberlösung gekocht und dann ausgewaschen wird.

Ueber die Bereitung des chinesischen Zinnobers, welcher sich durch besondere Schönheit der Farbe auszeichnet, ist bis jetzt nichts Näheres bekannt.

b) Auf nassem Wege. Der auf nassem Wege bereitete Zinnober zeichnet sich vor dem auf trockenem Wege gewonnenen durch eine bei weitem feurigere Farbe aus.

Behufs Gewinnung des Zinnobers auf nassem Wege verreibt man zunächst 300 Thle. metallisches Quecksilber mit 114 Thln. Schwefelblumen auf das Innigste, übergiesst alsdann die aus schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel bestehende schwarze Masse mit einer Lösung von 75 Thln. Kaliumhydroxyd in 400 bis 450 Thln. Wasser und digerirt das Gemisch, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so lange bei 45° (8 bis 12 Stunden lang), bis die Farbe jener Masse in ein feuriges Roth übergegangen ist. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man die Masse in kaltes Wasser, sammelt hierauf den abgeschiedenen Zinnober, wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus und trocknet ihn schliesslich bei mässiger Temperatur.

Bei der im Vorstehenden beschriebenen Bereitungsweise wird durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den im Ueberschusse vorhandenen Schwefel Schwefelkalium gebildet, welches bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd die Fähigkeit besitzt, das schwarze, amorphe Schwefelquecksilber in rothes, krystallinisches Schwefelquecksilber zu verwandeln, wenn es längere Zeit damit digerirt wird.

Auch durch Digestion von weissem, nichtschmelzbarem Präcipitat mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium, oder durch längeres Schütteln von metallischem Quecksilber mit Fünffach-Schwefelkaliumlösung, oder durch vorsichtiges Erwärmen von Quecksilberoxydsalzen mit einer Lösung von Natriumthiosulfat, kann Schwefelquecksilber von lebhaft rother Farbe erhalten werden.

Eigenschaften. Der natürliche Zinnober kommt in rothen, hexagonalen Krystallen oder in körnig-krystallinischen Massen vor. Eine gleiche Krystallform wie die natürliche Verbindung besitzt zuweilen auch der auf trockenem Wege bereitete künstliche Zinnober. Meist bildet letzterer jedoch nur eine faserige, krystallinische, cochenillerothe Masse, welche zerrieben, ebenso wie der natürliche Zinnober, ein prächtig scharlachrothes, geruch- und geschmackloses Pulver liefert. Der auf nassem Wege gewonnene künstliche Zinnober wird direct in Gestalt eines feurig-scharlachrothen Pulvers erhalten.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Zinnobers beträgt 8,0 bis 8,1. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde abweichend von der Berechnung als 5,51 (Luft = 1) oder 79,6 (H = 1) ermittelt (berechnet

132, H = 1), eine Erscheinung, welche vielleicht in einer theilweisen Dissociation des Zinnoberdampfes eine Erklärung findet.

In Wasser und in Alkohol ist der Zinnober vollständig unlöslich. Von Salzsäure wird derselbe[1]), je nach der Concentration der Säure, der Dauer der Einwirkung und der dabei obwaltenden Temperatur mehr oder weniger in Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt. Concentrirte Salzsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, theilweise zersetzend auf Zinnober ein. Verdünnte Salzsäure greift auch in der Wärme das rothe Quecksilbersulfid nur wenig an.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure löst den Zinnober schon in der Kälte, verdünnte Jodwasserstoffsäure erst beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Quecksilberjodid auf. Aehnlich verhält sich Bromwasserstoffsäure.

Verdünnte und concentrirte Salpetersäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf den Zinnober, jedoch wird er von Salpetersäure (1,4 specifisches Gewicht) gelöst, wenn er im zugeschmolzenen Rohre damit auf 120° erhitzt wird.

Königswasser löst das rothe Schwefelquecksilber schon in der Kälte als Quecksilberchlorid auf, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure.

Durch kochende concentrirte Schwefelsäure wird der Zinnober unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefligsäureanhydrid in Quecksilberoxydsulfat übergeführt.

Verdünnte Auflösungen von ätzenden Alkalien sind ohne Einwirkung auf den Zinnober, dagegen wird derselbe von Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung bei Gegenwart von ätzendem Alkali gelöst. Aus diesen Lösungen scheiden sich krystallisirbare Doppelverbindungen: $HgS + K^2S + 5H^2O$ und $HgS + Na^2S + 8H^2O$, aus, welche jedoch schon durch Wasser, unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, zersetzt werden.

Schwefelammonium wirkt nicht lösend auf rothes Quecksilbersulfid ein, ebensowenig wird dasselbe von Ammoniakflüssigkeit angegriffen. Ammoniakalische Lösung von Silbernitrat färbt den Zinnober fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und stickstoffhaltiges Quecksilberoxydsalz gebildet werden. Letztere Reaction dient zur Erkennung von Zinnober auf damit gefärbten Gegenständen.

Fein vertheilte Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, entziehen dem Zinnober Schwefel, wenn sie unter Wasser damit gekocht werden. Kupfer und Messing wirken sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Zinnober ein, wenn letzterer mit wenig Wasser auf das blanke Metall gestrichen wird (Amalgamation des Metalles). Kochende Zinnchlorürlösung führt den Zinnober unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff

[1]) Entgegen den früheren Annahmen (E. Teuber).

und Chlorwasserstoff in ein braunes Gemenge von Quecksilber, Zinnsulfür und Zinnoxyd über.

Erhitzt man den Zinnober vorsichtig, so nimmt er eine dunklere, allmälig fast schwarz werdende Färbung an, welche beim raschen Erkalten schwarz bleibt, bei langsamer Abkühlung aber wieder in Roth übergeht. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert der Zinnober allmälig seine schön rothe Farbe, wenn er längere Zeit dem Lichte, besonders dem Sonnenlichte, ausgesetzt wird. Das rothe Schwefelquecksilber geht hierbei zum Theil in schwarzes Schwefelquecksilber über.

Der Uebergang des rothen, krystallinischen Queksilbersulfids in das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid vollzieht sich mit noch grösserer Schnelligkeit, wenn der fein vertheilte künstliche Zinnober im Sonnenlichte unter Wasser, oder unter verdünnter Ammoniakflüssigkeit, oder unter verdünnter Kali- oder Natronlauge aufbewahrt wird.

Bei Luftabschluss erhitzt, sublimirt der Zinnober und bildet nach dem Abkühlen schön cochenillerothe, krystallinische Krusten, wogegen er bei Luftzutritt erhitzt, mit blauer Flamme verbrennt und Schwefligsäureanhydrid und Quecksilber entweichen.

Der Zinnober findet als Arzneimittel wegen seiner geringen Löslichkeit kaum noch eine Anwendung. In ausgedehnterem Maasse dient der künstliche Zinnober als Farbe, der natürliche Zinnober als Material zur Darstellung des Quecksilbers.

Prüfung. Der Zinnober bilde ein lebhaft rothes, feines Pulver, welches beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtige: nichtflüchtige Beimengungen.

Mit reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) im Wasserbade digerirt, liefere der Zinnober, nach dem Verdünnen des Gemisches mit Wasser, ein farbloses Filtrat, welches weder durch starkes Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, nachdem es zuvor durch Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht worden ist, eine Veränderung erleide: Blei und andere fremde Metalle. Die Anwesenheit von Mennige würde sich hierbei schon durch eine Veränderung der Farbe des Zinnobers anzeigen, indem aus derselben, wie S. 651 erörtert, durch Salpetersäure braunes Bleisuperoxyd abgeschieden wird.

Verdunstet man eine Probe des durch Digestion mit Salpetersäure erhaltenen Auszuges, so verbleibe kein wägbarer Rückstand: lösliche Bestandtheile überhaupt.

Digerirt man den zu prüfenden Zinnober im fein gepulverten Zustande mit Natronlauge, welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so erleide derselbe hierdurch keine Veränderung. Versetzt man alsdann eine Probe des klaren, alkalischen Auszuges mit Salzsäure im Ueberschusse, so mache sich weder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher auf eine Beimengung von Schwefel hinweisen würde, noch eine Abscheidung von gelbem Schwefelarsen oder von rothem Schwefelantimon bemerkbar.

Der Nachweis einer Beimengung von Schwefel in dem zu prüfenden Zinnober kann auch in der Weise geführt werden, dass man zu dem alkalischen Auszuge etwas Bleiacetatlösung zufügt. Beigemengter Schwefel wird alsdann, in Folge der Bildung von Schwefelnatrium, eine schwarze Fällung bewirken, wogegen anderenfalls ein rein weisser Niederschlag entsteht.

b) Schwarzes Quecksilbersulfid: HgS.

Moleculargewicht: 232.

(In 100 Thln., Hg: 86,21, S: 13,79.)

Syn.: *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *Aethiops hydrargyri*, *Aethiops mineralis s. mercurialis*, schwarzes Schwefelquecksilber, Quecksilbermohr, schwarzes Mercurisulfid.

Geschichtliches. Das schwarze Schwefelquecksilber wurde, gemischt mit Schwefel, im Anfange des 17. Jahrhunderts von Turquet de Mayerne durch Zusammenreiben von geschmolzenem Schwefel mit erwärmtem Quecksilber bereitet. Die gegenwärtig bisweilen noch übliche Darstellungsweise des schwarzen Quecksilbersulfids durch trockenes Zusammenreiben gleicher Theile Quecksilbers und Schwefels ist zuerst von Harris zur Anwendung gebracht worden. Je nachdem das Quecksilbersulfid auf die eine oder auf die andere Weise bereitet worden war, fand dasselbe als *Aethiops mineralis s. mercurialis Turqueti* oder *Harrisii* arzneiliche Verwendung.

Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilbersulfid gelangte durch Jacobi (1757) als *Pulvis hypnoticus s. narcoticus* zur arzneilichen Anwendung.

Vorkommen. Das schwarze Quecksilbersulfid findet sich vereinzelt als Mineral in Californien vor.

Darstellung. Das schwarze Quecksilbersulfid kann bereitet werden: a) durch Schütteln oder Reiben von Quecksilber mit überschüssigem, gepulvertem Schwefel, bis durch Salpetersäure dem Präparate kein Quecksilber mehr entzogen wird, und Ausziehen hierauf des nicht gebundenen Schwefels durch Schwefelkohlenstoff: *Aethiops mineralis per triturationem paratus;* b) durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel im atomistischen Mengenverhältnisse: *Aethiops mineralis per fusionem paratus;* c) durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium: *Aethiops mineralis per praecipitationem paratus s. aethiops narcoticus Krielii s. pulvis hypnopticus.* Ueber die Ueberführung des rothen Quecksilbersulfids in das schwarze Quecksilbersulfid s. S. 946.

Eigenschaften. Das schwarze Quecksilbersulfid bildet ein amorphes, geruch- und geschmackloses, schwarzes Pulver vom specifischen Gewichte 7,5 bis 7,7. Das schwarze Schwefelquecksilber zeigt gegen Agentien dasselbe Verhalten wie das rothe Schwefelquecksilber, nur wird es vermöge seines amorphen Zustandes etwas leichter zersetzt als jenes.

Wie bereits oben erwähnt, geht das schwarze Schwefelquecksilber bei der Sublimation und bei der Einwirkung von wässerigen Schwefelalkalimetallen, namentlich in Gegenwart von Aetzalkalien, in rothes Schwefelquecksilber über.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das schwarze Quecksilbersulfid zu einer weissen Doppelverbindung, dem Quecksilbersulfochlorid:

$2HgS + HgCl^2$, wenn es mit einer Lösung des ersteren digerirt wird. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn Quecksilberchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Schwefelwasserstoffwassers zusammenkommt (vergl. S. 892).

Auch mit anderen Quecksilbersalzen vereinigt sich das Quecksilbersulfid zu Doppelsalzen, z. B.: $2HgS + HgBr^2$, Quecksilbersulfobromid; $2HgS + HgJ^2$, Quecksilbersulfojodid; $2HgS + Hg(NO^3)^2$, Mercurisulfonitrat (s. S. 892) etc.

Hgdrargyrum sulfuratum nigrum officinale (*Pharm. germ. Ed. I.*). *Aethiops mineralis officinalis*, officinelles schwarzes Schwefelquecksilber, officineller Quecksilbermohr.

Als *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* war nach der *Pharm germ. Ed. I.* ein Gemisch aus schwarzem Quecksilbersulfid, fein vertheiltem metallischem Quecksilber und Schwefel im arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. Gleiche Gewichtstheile gereinigten Quecksilbers und gereinigten Schwefels werden in einem Porcellanmörser bei mässiger Wärme, unter zeitweiligem Befeuchten der Masse mit Wasser, so lange verrieben, bis Alles in ein gleichmässig schwarzes Pulver übergegangen ist, in dem mit der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können.

Die Darstellung des schwarzen Schwefelquecksilbers in vorstehend beschriebener Weise ist eine ziemlich langwierige Operation. Dieselbe wird wesentlich abgekürzt, wenn Quecksilber und Schwefel in eine starkwandige Flasche gethan werden und diese wohlverschlossen an dem Gatter einer Sägemühle oder an dem Balancier einer Dampfmaschine befestigt wird.

Wird das Reiben oder Schütteln von Quecksilber und Schwefel nur so lange fortgesetzt, bis mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind, so enthält das Präparat immer noch beträchtliche Mengen metallischen Quecksilbers in feiner Vertheilung, welches dem Präparate durch Schütteln mit Salpetersäure entzogen werden kann. Bei längerer Aufbewahrung dieses quecksilberhaltigen Schwefelquecksilbers verschwindet allmälig die Menge des metallischen Quecksilbers vollständig, indem sich dasselbe mit der Zeit vermöge seiner feinen Vertheilung mit dem im Ueberschusse vorhandenen Schwefel zu Schwefelquecksilber verbindet. Da 100 Gew.-Thle. Quecksilber jedoch nur 16 Gew.-Thle. Schwefel zu binden vermögen, so wird das Präparat auch in letzterem Falle noch viel unverbundenen Schwefel (auf 116 Gew.-Thle. HgS 84 Gew.-Thle. S) enthalten.

Eigenschaften. Das nach obiger Angabe bereitete *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* bildet ein feines, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches an Wasser und Alkohol nichts abgeben darf. Erhitzt, verflüchtige es sich, ohne einen Rückstand, oder doch nur eine äusserst geringe Menge eines solchen zu hinterlassen.

Als *Hydrargyrum stibiato-sulfuratum* oder als *Aethiops antimonialis* findet ein Gemisch gleicher Theile officinellen schwarzen Schwefelquecksilbers und geschlämmten, grauen Schwefelantimons (*Stibium sulfuratum nigrum laevigatum*) zeitweilig noch arzneiliche Anwendung.

Quecksilberstickstoff: Hg^3N^2, entsteht als ein braunes, explosives Pulver beim Leiten von Ammoniakgas über trockenes, gefälltes Quecksilberoxyd, zuerst in der Kälte, schliesslich bei 130° C.

Phosphorquecksilber entsteht als schwarze Masse beim Erwärmen von fein vertheiltem Quecksilber mit Phosphor, oder beim Digeriren von 2 Thln. HgO mit 1,5 Thln. Phosphor unter Wasser. Dimercuriphosphonium-Quecksilberchlorid: $PHg^2Cl + HgCl^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, wird als schwärzlicher, bald gelb werdender Niederschlag gebildet beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in wässerige oder alkoholische Quecksilberchloridlösung. Arsenwasserstoff erzeugt unter den gleichen Bedingungen braungelbes Dimercuriarsonium-Quecksilberchlorid: $AsHg^2Cl + HgCl^2$.

Edle Metalle.

Als edle Metalle werden eine Anzahl von Elementen bezeichnet, welche sich einestheils durch ihr seltenes Vorkommen in der Natur, anderentheils durch ein hohes specifisches Gewicht und besonders durch eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff auszeichnen. Die edlen Metalle erleiden in Folge letzterer Eigenschaft bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft keine Oxydation. Werden dieselben bei Luftzutritt erhitzt, so findet auch hierbei entweder keine, oder doch nur sehr schwierig eine Oxydation statt. Die Oxyde der edlen Metalle zerfallen in der Hitze meist ohne Mitwirkung eines Reductionsmittels leicht wieder in Metall und Sauerstoff.

Auch die Salze der edlen Metalle besitzen im Vergleiche mit denen der unedlen Metalle, namentlich gegen reducirende Agentien, welche aus denselben die betreffenden Metalle leicht als solche abscheiden, nur eine geringe Beständigkeit.

Das Wasser wird von den edlen Metallen weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zersetzt.

Die Elemente, die man gewöhnlich zu den edlen Metallen zu zählen pflegt, sind: das Quecksilber: Hg, welches wegen der Aehnlichkeit, die die Verbindungen desselben in vielfacher Beziehung mit denen des Kupfers zeigen, bereits im Vorstehenden zusammen mit letzterem Elemente abgehandelt wurde; das Silber: Ag; das Gold: Au; das Platin: Pt; das Iridium: Ir; das Osmium: Os; das Palladium: Pd; das Rhodium: Rh; das Ruthenium: Ru.

Von den Elementen der Gruppe der edlen Metalle zeigen nur das Platin und die sogenannten Platinmetalle: Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, eine gewisse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, während die übrigen Glieder derselben: das Quecksilber, das Silber und das Gold, ausser den im Vorstehenden erörterten gemeinsamen Eigenschaften, nur wenig Uebereinstimmendes in ihrem Verhalten besitzen.

Silber, Ag.

Atomgewicht 108, einwerthig.

Geschichtliches. Das Silber — *Argentum* — gehört zu den seit der ältesten Zeit bekannten Metallen. Die Alchemisten bezeichneten dasselbe als Luna oder als Diana.

Vorkommen. Das Silber kommt in der Natur in ziemlicher Verbreitung, stellenweise sogar in beträchtlicher Menge vor. Dasselbe findet sich zum Theil gediegen, zum Theil in Verbindung mit Schwefel und mit anderen Metallen. Gediegenes Silber findet sich besonders bei Freiberg, Schneeberg, Annaberg, Johanngeorgenstadt, Andreasberg, Kongsberg (Norwegen), am Ural, in Mexico, Chili, Peru, Californien, im Washoe-Districte und am Superiorsee in Nordamerika etc. Das gediegen vorkommende Silber enthält gewöhnlich kleine Mengen von Gold, Kupfer, Quecksilber und von anderen Metallen.

Von den Silbererzen sind die wichtigsten der Silberglanz oder das Silberglaserz: Ag^2S; das dunkele Rothgültigerz oder der Pyrargyrit: $3\,Ag^2S + Sb^2S^3$; das lichte Rothgültigerz oder der Proustit: $3\,Ag^2S + As^2S^3$; der Miargyrit: $Ag^2S + Sb^2S^3$; das Sprödglaserz oder der Stephanit: $5\,Ag^2S + Sb^2S^3$; der Polybasit: $9\,Ag^2S + Sb^2S^3$; das Silberhornerz: $AgCl$.

Seltener sind das Silberbromid: $AgBr$; das Silberjodid: AgJ; der Kupfersilberglanz: $Cu^2S + Ag^2S$, das Selensilber: Ag^2Se, das Tellursilber: Ag^2Te, das Silberamalgam etc.

In kleinerer Menge findet sich das Silber ferner im Bleiglanz, im Kupferkies, im Buntkupfererz, in den Fahlerzen etc.

Auch im Meerwasser, im Seesalz, im Steinsalz, in einigen Fucusarten, sowie in der Asche mancher Landpflanzen sind sehr kleine Mengen Silbers gefunden worden.

Darstellung. Die Gewinnung des metallischen Silbers aus den Silbererzen ist je nach der Natur der letzteren eine sehr verschiedene. Dieselbe geschieht: a) durch Darstellung von silberhaltigem Blei und darauf folgende Trennung des Silbers vom Blei durch Oxydation — Treibarbeit —; b) durch Vereinigen des Silbers mit Quecksilber — Amalgamation —, und Destillation des so erzielten Silberamalgams; c) durch Ueberführung des Silbers in ein in Wasser lösliches Salz und Ausfällen des Metalles aus dieser Lösung mittelst Kupfer — hydrometallurgischer Process; d) auf elektrolytischem Wege.

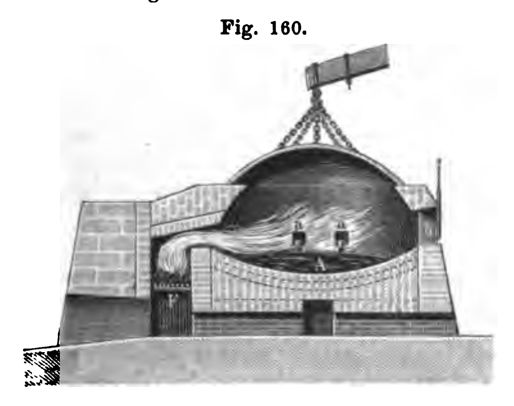
Von vorstehenden Gewinnungsweisen ist die, welche als Treibarbeit bezeichnet wird, die älteste. Das silberhaltige Blei, welches hierbei zur Verarbeitung gelangt, wird entweder direct bei der Darstellung von Blei aus Bleiglanz gewonnen (s. S. 640 u. 648), oder indirect, indem man silberarme Erze mit Bleiglanz zusammenröstet und alsdann die Masse in Schachtöfen niederschmilzt, um so das Silber in das Blei, welches sich an der tiefsten Stelle des Ofens metallisch ansammelt, überzuführen.

Enthält das metallische Blei mehr als 0,1 Proc. Silber, so kommt es unmittelbar zur Verarbeitung auf den sogenannten Treibherden, enthält das Blei dagegen weniger an Silber als 0,1 Proc., so sucht man dasselbe vor der Verarbeitung auf Silber durch das sogenannte Pattinsoniren noch damit anzureichern. Zu diesem Behufe schmilzt man das silberhaltige Blei in trogförmigen, eisernen Gefässen und lässt es alsdann langsam erkalten. Hierbei scheidet sich zunächst nahezu silberfreies Blei in Krystallen aus, während das Silber in dem am längsten flüssig bleibenden Theile sich concentrirt. Schöpft man die zunächst ausgeschiedenen, nahezu silberfreien Krystalle aus und wiederholt die Operation des Auskrystallisirenlassens mit dem am längsten flüssig bleibenden Theile mehrmals, so gelingt es schliesslich, das ursprünglich angewendete Blei in einen nahezu silberfreien und in einen silberreichen Theil zu zerlegen, wovon letzterer dann zur Verarbeitung auf dem Treibherde gelangt.

An Stelle des Pattinson'schen Verfahrens bedient man sich jetzt häufig des metallischen Zinks, um silberarmem Blei das Silber zu entziehen. Zu diesem Zwecke fügt man dem geschmolzenen silberhaltigen Bleie $^1/_{20}$ seines Gewichtes geschmolzenes Zink zu, und rührt die beiden Metalle tüchtig durch einander. Da die Verwandtschaft des Silbers zum Zink eine grössere ist, als die zum Blei, so nimmt das Zink das in dem Blei vorhandene Silber leicht in sich auf, und sammelt sich damit in der Ruhe auf der Oberfläche des Bleies an, da Blei und Zink mit einander keine Legirung bilden. Sobald das silberhaltige Zink erstarrt ist, wird es von der Oberfläche des entsilberten Bleies abgenommen, und entweder der Destillation unterworfen, wobei sich das Zink verflüchtigt, das Silber dagegen zurückbleibt, oder es wird im glühenden Zustande mit überhitztem Wasserdampfe behandelt, wodurch das Zink in leicht durch Schlämmen zu entfernendes Zinkoxyd verwandelt, das Silber aber nicht verändert wird.

Um das Silber von dem Blei durch Treibarbeit zu trennen, schmilzt man das silberhaltige Blei in einem mit Gebläse und beweglichem Deckel (Haube) versehenen, runden Flammenofen, dessen flacher Herd aus porösem Materiale gefertigt ist — Treibherde (Fig. 160). Wird auf derartigen Treibherden das silberhaltige Blei im Gebläsefeuer geschmolzen, so oxydirt sich nur das Blei zu Bleioxyd, welches als Bleiglätte durch eine seitliche, rinnenförmige Verbindung — Glättgasse — zum grössten Theile abfliesst (s. S. 648), zum kleineren Theile in den porösen Herd eindringt. Ist die Operation nahezu beendet, so ist das zurückbleibende Silber nur noch mit einer dünnen Haut von Bleioxyd bedeckt, die schliesslich zerreisst und alsdann das geschmolzene, stark glänzende Silber zum Vorschein kommen lässt — Silberblick.

Fig. 160.



Das Amalgamationsverfahren ist gegenwärtig zur Gewinnung des Silbers nur noch im Washoe-Districte (Nordamerika), Mexico, Chili und Peru

im Gebrauche. Das Verfahren, welches früher in Freiberg zur Anwendung gelangte, bestand in Folgendem: Die silberhaltigen Erze wurden zunächst mit Kochsalz in Flammenöfen geröstet, dann gepulvert und mit Eisenabfällen und Wasser in Fässer gebracht, welche um ihre Axe rotirten, um hierdurch das während des Röstens gebildete Chlorsilber in metallisches Silber überzuführen:

$$2\,AgCl + Fe = FeCl^2 + 2\,Ag.$$

Das auf diese Weise gebildete metallische Silber wurde der Masse durch Quecksilber, welches durch Schütteln damit in innige Berührung gebracht wurde, in Gestalt eines flüssigen, leicht abfliessenden Silberamalgams entzogen, um schliesslich aus letzterem durch Destillation, wobei das Silber zurückbleibt, abgeschieden zu werden.

Nach dem amerikanischen Amalgamationsverfahren gelangen die silberhaltigen Erze, welche das Silber zum Theil im metallischen Zustande, zum Theil als Chlor- und Schwefelsilber enthalten, in folgender Weise zur Verarbeitung: die fein gemahlenen Silbererze werden mit Wasser, Kochsalz, geröstetem und gemahlenem Kupferkies (sogenanntem Magistral) und Quecksilber in innige Berührung gebracht, indem man während eines Zeitraumes von 1 bis 2 Monaten zeitweilig Maulthiere darin herumtreibt. Das allmälig gebildete Silberamalgam wird durch Schlämmen von dem beigemengten Gesteine befreit und schliesslich daraus das Silber durch Destillation, wobei es zurückbleibt, abgeschieden.

Bei diesem Verfahren bildet sich zunächst in Folge der Einwirkung von Chlornatrium auf Kupfersulfat: $CuSO^4$, und Eisenoxydsulfat: $Fe^2(SO^4)^3$, welche der Masse in Gestalt des gerösteten Kupferkieses — Magistrales — zugeführt werden, Kupferchlorid: $CuCl^2$, und Eisenchlorid: Fe^2Cl^6:

$$CuSO^4 + 2\,NaCl = CuCl^2 + Na^2SO^4,$$
$$Fe^2(SO^4)^3 + 6\,NaCl = Fe^2Cl^6 + 3\,Na^2SO^4.$$

Das auf diese Weise erzeugte Kupferchlorid und Eisenchlorid führen das vorhandene Schwefelsilber: Ag^2S, in Chlorsilber: $AgCl$, über:

$$Ag^2S + 2\,CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + 2\,AgCl + S,$$
$$Ag^2S + Cu^2Cl^2 = Cu^2S + 2\,AgCl,$$
$$Ag^2S + Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + 2\,AgCl + S.$$

Das derartig gebildete Chlorsilber bleibt grösstentheils in dem überschüssig vorhandenen Chlornatrium gelöst, und wird in Folge dessen von einem Theile des vorhandenen Quecksilbers, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, in metallisches Silber verwandelt, welches sich schliesslich in dem noch unveränderten Quecksilber als Silberamalgam auflöst.

$$2\,AgCl + 2\,Hg = Hg^2Cl^2 + 2\,Ag.$$

Ausser dem Verfahren der Treibarbeit sind es besonders die Extractions- oder hydrometallurgischen Methoden, welche in Europa zur Gewinnung des Silbers Anwendung finden. Zu den zahlreichen derartigen Gewinnungsweisen gehört auch das Verfahren von Ziervogel, welches bereits S. 855 erörtert wurde. Von den übrigen derartigen Methoden mögen nur einige der bekannteren hier Erwähnung finden. Die älteste hydrometallurgische Methode der Silbergewinnung ist die von Augustin.

Nach diesem Verfahren wird das in den silberhaltigen Erzen vorhandene Schwefelsilber, ähnlich wie bei der Methode von Ziervogel, zunächst durch Rösten in Silbersulfat übergeführt und dieses alsdann durch nochmalige Röstung mit Kochsalz in Chlorsilber verwandelt. Das auf diese Weise gebildete Chlorsilber wird hierauf durch heisse Kochsalzlösung oder durch eine Lösung von

Natriumthiosulfat extrahirt, und aus dieser Lösung dann das Silber durch metallisches Kupfer oder auch durch Schwefelcalcium (in letzterem Falle als Ag^2S) abgeschieden.

Das in Oker am Harze angewendete Silbergewinnungsverfahren besteht darin, dass man das silberhaltige Schwarzkupfer im granulirten Zustande bei 50° C. in Schwefelsäure von 40 Proc. H^2SO^4 in Bleipfannen auflöst, und den sich dabei absetzenden grauen Silberschlamm dann mit Blei der Treibarbeit unterwirft. Das Kupfer wird hierbei ohne Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid zu Kupfersulfat, welches als Nebenproduct gewonnen wird, gelöst, während Silber, Gold etc. ungelöst bleiben und in Folge dessen sich als Schlamm absetzen.

Auch die kupferhaltigen Kiesrückstände der Schwefelsäurefabriken werden in der Neuzeit sowohl auf Kupfer, als auch auf Silber verarbeitet. Zu diesem Behufe führt man das Silber als Chlorsilber-Chlornatrium in Lösung, scheidet hieraus dasselbe durch Jodzink in Gestalt von Jodsilber ab und zerlegt das letztere durch metallisches Zink. Das Kupfer bleibt hierbei mit den übrigen fremden Metallen in Lösung und kann aus der entsilberten Flüssigkeit durch metallisches Eisen gefällt werden.

In neuester Zeit sind die hydrometallurgischen Verfahren der Silbergewinnung vielfach durch die elektrolytische Raffination von Elkington ersetzt worden. Letzteres Verfahren besteht darin, dass man Platten aus Schwarzkupfer abwechselnd mit Platten aus reinem Kupfer in ein saures Kupfersulfatbad einhängt und alsdann einen, durch dynamo-elektrische Maschinen erzeugten elektrischen Strom in der Richtung vom Schwarzkupfer zum Reinkupfer hindurchleitet. Hierdurch wird auf den als Kathoden dienenden Kupferplatten nur reines Kupfer abgeschieden, wogegen die in dem Schwarzkupfer enthaltenen edlen Metalle, wie Silber, Gold und Platin, als Pulver von der Anode abfallen. Die sonstigen metallischen Verunreinigungen des Schwarzkupfers gehen zum grössten Theil in Lösung, zum geringeren Theil mengen sie sich dem abgeschiedenen Edelmetallpulver bei.

Das bei dem vorstehenden Verfahren gewonnene elektrolytische Kupfer zeichnet sich durch besondere Reinheit, Biegsamkeit und Zähigkeit aus. Für den richtigen Verlauf dieses Processes ist jedoch ein bestimmter Säuregehalt des Kupfersulfatbades, ein elektrischer Strom von bestimmter Stärke, sowie eine gute Circulation des Bades erforderlich.

Entsprechend der elektrolytischen Entsilberung des Kupfers ist von Keith auch ein elektrolytisches Entsilberungsverfahren des Werkbleis in Vorschlag gebracht. Als Anoden dienen hierbei Platten aus silberhaltigem Werkblei, als Kathoden Cylinder von Messingblech, als Bad eine Lösung von Bleisulfat in Natriumacetatlösung. Das Blei wird hierbei an der Kathode in Krystallen (Bleibaum), die allmälig zu Boden fallen, abgeschieden, wogegen das aus dem Werkblei abgeschiedene Edelmetallpulver in den Musselinsäckchen verbleibt, mit denen die Werkbleianoden überzogen sind.

Das nach den obigen elektrolytischen Verfahren gewonnene graue Silberpulver wird behufs weiterer Reinigung, unter Zusatz von Blei, der Treibarbeit unterworfen.

Das auf die eine oder auf die andere hüttenmännische Art gewonnene metallische Silber ist niemals rein, sondern enthält stets mehrere Procente fremder Metalle. Die weitere Reinigung des metallischen Silbers geschieht durch das sogenannte Feinbrennen. Letzteres besteht darin, dass man das zu reinigende Silber nach Zusatz von etwas Blei der oxydirenden Einwirkung des Gebläsefeuers aussetzt. Hierdurch werden die beigemengten unedlen Metalle oxy-

dirt, die gebildeten Oxyde von dem gleichzeitig erzeugten Bleioxyde gelöst, und letzteres von der porösen Masse des Herdes oder des Ofens aufgesogen, so dass schliesslich nahezu reines Silber — Brandsilber, raffinirtes Silber — zurückbleibt.

Das Brandsilber enthält meist 99,9 Proc. reines Silber und nur 0,1 Proc. andere Metalle.

Nahezu chemisch reines Silber wird auch in den Gold- und Silberscheideanstalten, bei der Scheidung des Goldes vom Silber durch den Affinirungsprocess (s. Gold) gewonnen.

Um reines Silber im Kleinen, besonders aus kupferhaltigem Silber (Münzen etc.) darzustellen, verfährt man in folgender Weise:

a) 1 Thl. des zu verarbeitenden, mechanisch gereinigten, kupferhaltigen Silbers werde unter Anwendung von Wärme in 3 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) gelöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung von Silbernitrat, Kupfernitrat etc. (Platin und Gold bleiben als Metalle, Antimon und Zinn als Oxyde ungelöst) werde nach genügender Verdünnung mit destillirtem Wasser filtrirt, und alsdann zur Verjagung der überschüssigen freien Salpetersäure zur Trockne verdampft. Hierauf löse man den Rückstand in etwa der 10- bis 15fachen Menge destillirten Wassers, und stelle in die klare Lösung einen blanken Streifen metallischen Kupfers, durch welches alles Silber in Gestalt eines grauen Pulvers allmälig ausgeschieden wird, während die fremden Metalle, wie Kupfer, Blei, Wismuth etc. in Lösung bleiben. Findet keine Vermehrung des Metallniederschlages mehr statt, so nehme man den Kupferstreifen heraus, spüle ihn mit Wasser ab und wasche das Silber wiederholt durch Decantiren aus. Zur weiteren Reinigung digerire man hierauf das fein vertheilte Silber einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, wasche es alsdann abermals durch Decantiren aus und wiederhole die Digestion mit starker Ammoniakflüssigkeit, um auf diese Weise jede Spur von beigemengtem Kupfer zu entfernen. Schliesslich werde das derartig gereinigte Silber abermals mit Wasser gewaschen und endlich getrocknet.

Bequemer als vorstehendes Verfahren (a) ist in vielen Fällen die Ueberführung des unreinen Silbers in Chlorsilber (b), und die Reduction des letzteren zu Metall.

b) Die nach a) erhaltene, filtrirte heisse Lösung von Silbernitrat, Kupfernitrat etc. werde, ohne sie zuvor durch Eindampfen von überschüssiger Salpetersäure zu befreien, unter Umrühren so lange mit Salzsäure versetzt, als hierdurch noch eine weitere Abscheidung von Chlorsilber bewirkt wird. Wendet man bei der Fällung des Silbers einen Ueberschuss von Salzsäure an, und führt man dieselbe in der Wärme aus, so bleiben Blei, Wismuth etc. als Chlorverbindungen in Lösung. Nach dem Absetzen des käsigen Niederschlages giesse man die überstehende kupferhaltige Flüssigkeit möglichst vollständig ab, und wasche das Chlorsilber einige Male mit heissem Wasser durch Decantiren aus. Hierauf füge man zu dem durch Abgiessen möglichst von Waschwasser befreiten Chlorsilber etwas Königswasser, und digerire es damit einige Zeit, um hierdurch noch etwa vorhandene fremde Beimengungen zu entfernen. Das auf diese Weise gereinigte Chlorsilber werde alsdann mit verdünnter Salzsäure noch 2- bis 3mal ausgekocht und hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser, schliesslich mit reinem Wasser bis zur vollständig neutralen Reaction ausgewaschen.

Die Ueberführung des auf diese Weise gewonnenen Chlorsilbers in metallisches Silber kann sowohl auf nassem, als auch auf trockenem Wege bewirkt werden.

A. Reduction auf nassem Wege.

1. Eine der bequemsten Methoden der Reduction des Chlorsilbers ist die folgende: Das feuchte, salpetersäurefreie, in obiger Weise gereinigte Chlorsilber werde in einer Porcellanschale mit salzsäurehaltigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt, und alsdann eine oder mehrere Stangen reinen Zinks in dasselbe gelegt. Die Reduction des Chlorsilbers beginnt sofort in der Nähe des Zinks, und schreitet allmälig durch die ganze Masse des Chlorsilbers fort. Die Reduction ist beendet, sobald das Silber eine gleichmässig grauschwarze Farbe angenommen hat. Hierauf nehme man die Zinkstangen heraus, spüle dieselben mit Wasser ab und wasche das Silberpulver zunächst durch Decantiren einige Male mit Wasser aus, um es dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure einige Zeit zu erwärmen, damit jede Spur von etwa beigemengtem Zink entfernt werde. Durch sorgfältiges Auswaschen werde alsdann das reducirte Silber von Salzsäure und Chlorzink vollständig befreit und schliesslich getrocknet.

2. 1 Thl. frisch gefälltes, gereinigtes (s. unter b), gut ausgewaschenes Chlorsilber werde in einer Porcellanschale mit der fünffachen Menge einer Auflösung von krystallisirtem Natriumcarbonat (1 : 3) übergossen und alsdann das Gemisch mit 1 Thl. Traubenzucker einige Zeit gekocht. Das hierdurch reducirte Silber scheidet sich in Gestalt eines grau-schwarzen, feinen Pulvers ab, welches durch Auswaschen mit kochendem Wasser weiter zu reinigen ist.

Nach den im Vorstehenden unter A), 1. und 2. beschriebenen Reductionsmethoden resultirt das metallische Silber als ein grau-schwarzes Pulver, welches wegen seiner feinen Vertheilung sich sehr gut zur Darstellung von Silberpräparaten eignet. Will man das grau-schwarze Metallpulver in eine zusammenhängende Masse überführen, so trockene man dasselbe und schmelze es in einem unglasirten Porcellantiegel oder in einem Chamottetiegel mit etwa 5 Proc. entwässertem Borax und 0,5 Proc. trockenem Natriumnitrat.

B. Reduction auf trockenem Wege.

5 Thle. gereinigten, trockenen Chlorsilbers werden innig mit 2 Thln. wasserfreien Natriumcarbonats, 2 Thln. Kaliumcarbonats und 1 Thl. Kaliumnitrat gemischt und das Gemenge in kleinen Portionen in einen glühenden Chamottetiegel oder in einen glühenden Tiegel von unglasirtem Porcellan eingetragen. Ist das Gemisch allmälig vollständig eingetragen, so rühre man die ruhig schmelzende Masse mit dem Rohre einer Thonpfeife wiederholt um, lasse alsdann das metallische Silber sich am Boden des Tiegels ansammeln, und giesse schliesslich die etwas erkaltete Masse in Wasser.

Handelt es sich um eine Aufarbeitung der Silberreste und Silberrückstände, welche sich allmälig in Gestalt von Chlorsilber etc. in den Laboratorien anzusammeln pflegen, so empfiehlt es sich, dieselben ebenfalls zunächst durch Kochen mit Königswasser in reines Chlorsilber überzuführen, und letzteres alsdann nach einer der im Vorstehenden erörterten Methoden zu reduciren.

Enthalten die Silberrückstände viel Brom- und Jodsilber, so empfiehlt es sich, diese Niederschläge nach dem Auswaschen zu trocknen und durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat und Salpeter, oder durch Schmelzen mit der 3- bis 4 fachen Menge Cyankalium in metallisches Silber zu verwandeln. Auf nassem Wege lässt sich Brom- und Jodsilber nur unvollständig reduciren. Der

artige Silberrückstände sind daher gesondert von den Chlorsilberrückständen zu sammeln.

Silberhaltige Papiere, silberhaltige Gewebe etc. äschere man vor der Verarbeitung auf Silber zunächst ein. Zu diesem Zwecke tränke man dieselben zuvor mit verdünnter Salpeterlösung, trockne die Masse alsdann aus, um sie hierauf portionsweise in einen glühenden Tiegel einzutragen. Aus der schliesslich zurückbleibenden Masse kann das Silber durch Salpetersäure ausgezogen und alsdann zur weiteren Verarbeitung zunächst in Chlorsilber übergeführt werden.

Eigenschaften. Das Silber ist im compacten Zustande ein schön weisses, glänzendes, schweissbares Metall von grosser Politurfähigkeit und hellem Klange. Das aus Silbersalzlösungen in feiner Vertheilung abgeschiedene metallische Silber dagegen bildet ein grauschwarzes, bisweilen krystallinisches Pulver, welches nur unter dem Polirstahle oder beim Schmelzen Metallglanz annimmt. Beim Glühen organischer Silberverbindungen verbleibt das Silber zum Theil als weisses Pulver, zum Theil als glänzender Spiegel zurück. Das natürlich vorkommende Silber bildet zuweilen kleine Krystalle des regulären Systems, meist tritt es jedoch in mehr oder minder unregelmässig verzweigten, moosartigen Aggregaten, seltener in compacten Massen auf. Auch das auf hüttenmännischem Wege gewonnene Silber, ebenso das aus Silbersalzlösungen abgeschiedene Metall, zeigt zuweilen Formen des regulären Systems. Das Silber ist ein guter Leiter für Wärme und Elektricität.

Im reinen Zustande ist das metallische Silber sehr weich. Seine Härte ist zwar grösser als die des Goldes, jedoch geringer als die des Kupfers. Vermöge seiner grossen Dehnbarkeit lässt sich das Silber zu sehr dünnen Blättchen auswalzen — Blattsilber — und zu sehr feinem Drahte ausziehen. In sehr dünner Schicht (z. B. sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber oder dünne Silberspiegel) besitzt das Silber eine weiss-violette Farbe, und lässt in dieser Gestalt das Licht mit violetter oder blau-grüner Farbe durch.

Das specifische Gewicht des Silbers schwankt, je nachdem es gegossen, destillirt oder geprägt worden ist, zwischen 10,424 und 10,575. Bei einer Temperatur, welche etwas über 1000° C. liegt (nach Violle bei 954° C.) schmilzt das Silber; bei intensiver Weissgluth lässt es sich in kleinen Quantitäten destilliren. Der Silberdampf besitzt eine hellblaue Farbe.

Im geschmolzenen Zustande absorbirt das Silber Sauerstoff, ohne sich jedoch damit chemisch zu verbinden. Ein Theil des absorbirten Sauerstoffs wird daher im Momente des Erstarrens unter Zischen und Spritzen wieder abgegeben — Spratzen des Silbers —, während ein anderer Theil in dem erkalteten Metalle eingeschlossen bleibt, und erst beim erneuten Erhitzen des letzteren zur Abgabe gelangt. Die Erscheinung des Spratzens tritt nicht ein, wenn man das Silber unter einer Schicht von Kohlenpulver schmilzt, oder wenn man es mit Kupfer legirt.

Von Luft, von Sauerstoff und von Wasser wird das Silber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze verändert. In einer ozon-

haltigen Atmosphäre bekleidet es sich jedoch mit einer dünnen Schicht von Silbersuperoxyd (vgl. S. 118). In schwefelwasserstoffhaltiger Luft wird das Silber in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt. Von Salzsäure und von verdünnter Schwefelsäure wird das compacte Silber selbst beim Kochen kaum angegriffen. Etwas mehr als auf compactes Silber wirkt die Salzsäure auf fein vertheiltes Silber ein. Stärker als die Einwirkung der Salzsäure ist die der Jodwasserstoffsäure, welche auch das compacte Silber schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Jodsilber angreift.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Silber in der Wärme unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Silbersulfat: Ag^2SO^4. Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte an, indem Silbernitrat: $AgNO^3$, unter Entwickelung rother Dämpfe gebildet wird.

In einer Auflösung von wässeriger Chromsäure bedeckt sich das Silber mit einem dunkelrothen Ueberzuge von Silberchromat. Dieses Verhalten des Silbers findet Verwendung, um ächtes Silber von unächtem oder eine ächte Versilberung von einer unächten zu unterscheiden.

Zu diesem Zwecke betupfe man den zu prüfenden Metallgegenstand mit einer etwas erwärmten, wässerigen Chromsäurelösung (1 : 10), oder mit einer Lösung von 1 Thle. Kaliumdichromat in einem Gemische von 10 Thln. Wasser und 2 Thln. englischer Schwefelsäure. Auf ächtem Silber zeigt die betupfte Stelle sofort einen rothen Ueberzug von Silberchromat, während bei unächtem Silber keine derartige Veränderung zu bemerken ist.

Aechtes Silber erleidet ferner beim Betupfen mit Silbernitratlösung (1 : 10) keine Veränderung, wogegen auf unächtem Silber bald ein grauer oder brauner Fleck hervorgerufen wird.

Chlor, Brom, Jod wirken auf metallisches Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Bildung der entsprechenden Halogenverbindungen.

Von schmelzendem Kalium- oder Natriumhydroxyd, sowie von schmelzendem Salpeter wird das Silber nicht angegriffen; Silbertiegel oder Silberkessel können daher zum Schmelzen dieser Verbindungen Verwendung finden.

In seinen Verbindungen tritt das Silber als ein einwerthiges Element auf. Die Salze des Silbers sind zum Theil farblos, zum Theil gefärbt. Die in Wasser löslichen Silbersalze besitzen neutrale Reaction und einen widrig metallischen Geschmack. Dieselben sind giftig. Die in Wasser unlöslichen Silbersalze werden zum grössten Theil von Salpetersäure gelöst. In Säuren unlöslich sind besonders die Halogenverbindungen des Silbers, das Chlor-, Brom- und Jodsilber, welche jedoch leicht durch eine Lösung von Natriumthiosulfat oder von Cyankalium gelöst werden.

Am Lichte oder in Berührung mit organischen Substanzen erleidet ein Theil der Silbersalze eine Zersetzung, indem sie in Folge der Abscheidung von metallischem Silber eine dunklere Färbung annehmen.

Erkennung. Ueber die Erkennung des metallischen Silbers siehe oben. Die Verbindungen des Silbers kennzeichnen sich zunächst durch das Verhalten auf Kohle. Schmilzt man dieselben, gemengt mit wasserfreiem Natriumcarbonat, mittelst der Löthrohrflamme auf der Kohle, so resultirt ohne Beschlag ein glänzend-weisses, ductiles Korn von metallischem Silber, welches sich in erwärmter Chromsäurelösung (s. oben) roth färbt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den sauren und alkalischen Lösungen der Silbersalze schwarzes Schwefelsilber: Ag^2S, ab, welches in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlöslich ist. Kochende Salpetersäure löst es zu Silbernitrat.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Silbersalzlösungen braunes Silberoxyd: Ag^2O, welches beim Erhitzen des Gemisches eine fast schwarze Farbe annimmt. Ammoniakflüssigkeit verursacht in Silbersalzlösungen, welche freie Säuren enthalten, keine Fällung. In neutraler Silberlösung wird durch wenig Ammoniak eine braune Fällung von Silberoxyd bewirkt, welche sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst.

Kalium- und Natriumcarbonat scheiden aus Silberlösungen blassgelbes Silbercarbonat: Ag^2CO^3, ab. In neutraler Silberlösung bewirkt Natriumphosphat einen gelben, Alkalioxalat einen weissen, Alkalichromat einen purpurrothen, Alkaliarsenat einen rothbraunen, Alkaliarsenit einen gelben Niederschlag. In Salpetersäure, sowie in Ammoniakflüssigkeit lösen sich diese Niederschläge wieder auf.

Besonders charakteristisch für die Silbersalze ist das Verhalten, welches dieselben in neutraler oder in saurer Lösung gegen die Halogenwasserstoffsäuren und gegen die löslichen Haloidverbindungen zeigen: Salzsäure und lösliche Chlorverbindungen bewirken selbst in den verdünntesten Silberlösungen noch eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Chlorsilber: $AgCl$. Aus concentrirteren Lösungen scheidet sich diese Verbindung als ein weisser, am Lichte sich violett bis schwarz färbender, käsiger Niederschlag ab, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak, Cyankalium, Natriumthiosulfat und einer concentrirter Lösung von Quecksilberoxydnitrat. Auch in heisser Chlornatrium- und Chlorammoniumlösung ist das Chlorsilber löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung kann das Chlorsilber durch überschüssige Salpetersäure unverändert wieder abgeschieden werden.

Bromwasserstoff und lösliche Brommetalle scheiden aus Silbersalzlösungen gelblich-weisses, am Lichte sich schwärzendes, käsiges Bromsilber: $AgBr$, ab, welches unlöslich in verdünnten Säuren, schwer löslich in verdünnter, etwas leichter löslich in concentrirter Ammoniakflüssigkeit ist. In einer Lösung von Natriumthiosulfat und von Cyankalium ist das Bromsilber leicht löslich.

Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle fällen aus den Lösungen der Silbersalze gelbes, am Lichte sich nur langsam veränderndes, käsiges

Jodsilber, welches in verdünnten Säuren und in verdünnter Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist, sich aber in Natriumthiosulfat und in Cyankalium leicht auflöst.

Kupfer, Zink, Cadmium, Eisen, Mangan, Blei, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon und Wismuth scheiden aus Silberlösung das Silber als Metall ab. In gleicher Weise wirkt eine Auflösung von Eisenoxydulsulfat, von Kupferoxydulammoniak, von Kupferchlorürammoniak, von schwefliger und phosphoriger Säure etc. Auch durch mehrere organische Verbindungen wird das Silber metallisch aus seinen Lösungen, welche jedoch neutral oder besser noch alkalisch sein müssen, ausgeschieden. Findet die Einwirkung hierbei in genügender Verdünnung statt, so scheidet sich das Silber als ein spiegelnder Wandbelag — Silberspiegel — ab. In letzterer Weise wirken besonders die zur Klasse der Aldehyde gehörigen organischen Verbindungen, z. B. Acetaldehyd, Chloral, salicylige Säure, Zimmtaldehyd, Benzaldehyd etc., ferner Ameisensäure, Weinsäure, Zuckersäure, Traubenzucker, Milchzucker etc.

Um den Nachweis des Silbers bei Gegenwart organischer Substanzen, z. B. in Geweben, in Haaren, in Papieren etc. zu führen, äschere man die zu untersuchenden Gegenstände ein, koche den Rückstand mit etwas Königswasser, dampfe zur Trockne ein und digerire die schliesslich verbleibende Masse mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat. Etwa vorhandenes Silber wird hierbei in Chlorsilber übergeführt, und dieses von der Lösung des Ammoniumcarbonats aufgelöst. Fügt man daher zu letzterer Lösung, nach der Filtration, Salpetersäure im Ueberschuss, so scheidet sich das gelöste Chlorsilber als weisse Trübung oder als weisser käsiger Niederschlag in charakteristischer Weise wieder ab. Das ausgeschiedene Chlorsilber kennzeichnet sich ferner als solches durch die Veränderung, welche es im Lichte erleidet, durch die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, sowie durch die Löslichkeit in Cyankalium und Natriumthiosulfat (nach dem Auswaschen mit Wasser).

Silberflecke kennzeichnen sich leicht in folgender Weise:

a) Die Flecke sind schwarz gefärbt und verschwinden nicht beim Betupfen mit Salzsäure.

b) Man betupfe sie mit erwärmter Chromsäurelösung (s. S. 957). Die ursprüngliche schwarze Farbe der Flecke geht, wenn dieselbe von Silber herrührte, allmälig in Folge der Bildung von Silberchromat in Roth über, und ist alsdann der Fleck in Ammoniakflüssigkeit löslich.

c) Nach dem Betupfen mit Jodtinctur lösen sich die Silberflecke, in Folge der Umwandlung des Silbers in Jodsilber, in Natriumthiosulfatlösung auf.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

Die quantitative Bestimmung des Silbers in den Verbindungen oder Legirungen desselben kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege zur Ausführung gelangen.

a) Gewichtsanalytisch. Das Silber pflegt gewöhnlich in Gestalt von Chlorsilber zur Wägung gebracht zu werden. Zu diesem Behufe versetze man die erwärmte verdünnte Silberlösung mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, und füge alsdann so lange Salzsäure zu, als hierdurch noch eine

Fällung hervorgerufen wird. Nach dem **vollständigen Absetzen** werde die **klare** Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt, und letzteres, wie S. 137 erörtert ist, zur Wägung gebracht. Die Berechnung der auf diese Weise dem Gewichte nach ermittelten Menge Chlorsilbers auf Silber geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(143,5)}{AgCl} : \underset{(108)}{Ag} = \text{gefundene Menge } AgCl : x.$$

Die in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, ebenso die Legirungen des Silbers sind vor der Ueberführung in Chlorsilber in Salpetersäure zu lösen. Das in Salpetersäure unlösliche Brom- und Jodsilber kann entweder als solches gewogen werden (s. S. 238 und 249), oder man kann dieselben durch Erhitzen in einem trockenen Chlorstrome in Chlorsilber überführen (s. S. 239).

In dem Silberoxyde, in dem Silbercarbonat, sowie in den meisten organischen Silbersalzen pflegt die Bestimmung des Silbergehaltes durch vorsichtiges Glühen jener Verbindungen, wobei schliesslich metallisches Silber zurückbleibt, welches man direct wägen kann, zur Ausführung zu gelangen.

b) **Maassanalytisch.** Um das Silber auf maassanalytischem Wege zu bestimmen, bediente man sich früher einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche man der zu bestimmenden Silberlösung unter stetem Umschütteln so lange zufliessen liess, als hierdurch noch eine Abscheidung von Chlorsilber bewirkt wurde. Aus der hierzu verbrauchten Kochsalzmenge berechnete man alsdann die Menge des vorhandenen Silbers.

Bequemer als jene, von **Gay-Lussac** angegebene Methode, bei der die Endreaction nur schwierig zu erkennen ist, ist das Silberbestimmungsverfahren von **Volhard**, unter Anwendung einer dem Wirkungswerthe nach bekannten Lösung von Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium). Die Anwendung einer derartigen Schwefelcyanammoniumlösung zur Titration von Silber beruht auf dem Umstande, dass dieselbe in einer mit einem Eisenoxydsalze versetzten Silberlösung erst dann die für die Eisenoxydsalze charakteristische Rothfärbung hervorruft, wenn alles Silber in Gestalt von Schwefelcyansilber: $AgCNS$, abgeschieden ist.

An Lösungen sind zu dieser Bestimmungsmethode erforderlich:

1. Eine Lösung von 8 g Schwefelcyanammonium (ungefähr gewogen) in 1 l Wasser (Rhodanlösung).

2. Eine verdünnte Lösung von Eisenoxydsulfat (1 Thl. *Liquor ferri sulfurici oxydati*: 20 Thle Wasser, oder 1 Thl. Eisenalaun: 10 Thle. Wasser).

3. Eine Zehntel-Normal-Silberlösung, welche im Liter 17 g reinen, geschmolzenen Silbernitrats (genau gewogen) oder 10,8 g metallischen Silbers enthält.

Um den Wirkungswerth der Rhodanlösung festzustellen, bringe man 10 ccm obiger Zehntel-Normal-Silberlösung (0,17 g $AgNO^3$ = 0,108 g Ag) in ein Becherglas, füge etwa 1 ccm Eisenlösung und alsdann unter stetem Umrühren soviel Rhodanlösung zu, bis eine dauernde Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt. Die Menge der hierzu verbrauchten Rhodanlösung entspricht mithin 0,108 g metallischen Silbers.

Angenommen, es seien hierzu 9 ccm Rhodanlösung erforderlich gewesen, so entspricht je 1 ccm dieser Lösung 0,012 g metallischen Silbers:

$$9 : 0,108 = 1 : x; \quad x = 0,012.$$

Behufs Titrirung des Silbers löse man eine genau gewogene Menge der silberhaltigen Substanz oder der zu untersuchenden Legirung in Salpetersäure auf, verjage die salpetrige Säure durch Erwärmen, verdünne die Lösung mit Wasser, füge etwas Eisenoxydsalzlösung zu und lasse zu dem Gemische unter

stetem Umrühren so lange von obiger Rhodanlösung zufliessen, bis eine dauernde Rothfärbung eintritt. Durch Multiplication der Zahl der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung mit 0,012 (unter obiger Annahme) ergiebt sich alsdann der Silbergehalt der untersuchten Substanz.

Die Titration mit Schwefelcyanammoniumlösung ist ohne Anwendung von Wärme und bei Abwesenheit von salpetriger Säure auszuführen.

Beispiel. Angenommen, es sei ein 20-Pfennigstück im Gewichte von 1,167 g in Salpetersäure gelöst, diese Lösung, nach der Verdünnung mit Wasser, in obiger Weise titrirt und hierzu 87,5 ccm Rhodanlösung verbraucht worden, so ergiebt sich der Silbergehalt jener Münze als $87,5 \times 0,012 = 1,05$ g, entsprechend 89,97 Proc.:

$$1,167 : 1,05 = 100 : x; \quad x = 89,97.$$

Da die Anwesenheit von Salpetersäure, sowie die von Kupfer, Blei, Cadmium, Wismuth, Zink, Eisen, Mangan, die Anwendung des Schwefelcyanammoniums zur Titrirung von Silber nicht hindert, so empfiehlt sich dieses Verfahren besonders zur leichten und sicheren Bestimmung des Silbergehaltes — Feingehaltes — von Legirungen etc. Der Kupfergehalt der zu bestimmenden Legirungen kann sogar bis zu 70 Proc. steigen, ohne dass dadurch die Genauigkeit der Silberbestimmung mittelst Schwefelcyanammoniumlösung beeinträchtigt wird. Sinkt der Silbergehalt einer Legirung unter 30 Proc., so fälle man das Silber aus der salpetersauren Auflösung derselben durch einen Ueberschuss von Rhodanlösung, wasche das ausgeschiedene Rhodansilber aus, löse es in wenig concentrirter Schwefelsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, in der Wärme auf, verdünne die Lösung und titrire dieselbe, nach Zusatz von Eisenoxydsalz, wie gewöhnlich mit Rhodanlösung.

Die im Vorstehenden beschriebene Bestimmungsmethode des Silbers durch Rhodanammoniumlösung kann auch zur Titration der Chloride in saurer Lösung dienen. Zu diesem Zwecke versetze man die bezügliche Lösung mit einem abgemessenen Volum Zehntel-Normal-Silberlösung, so dass ein Ueberschuss davon vorhanden ist, füge dann etwas Eisenoxydsalzlösung zu und ermittele den Ueberschuss an Silbernitrat, ohne das gebildete Chlorsilber abzufiltriren, durch sofortige Rücktitration mit obiger titrirten Rhodanammoniumlösung. Von letzterer füge man unter fortwährendem Umschwenken soviel zu, bis eine hellgelbbräunliche Färbung eintritt, eine Färbung, die beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang bestehen bleibt. Da bei dieser Titration nicht die blutrothe Eisenrhodanidfärbung als Endreaction auftritt, auch keine Vermehrung der gelbbräunlichen Färbung durch weiteren Zusatz von Rhodanlösung bewirkt wird, so ist einige Aufmerksamkeit und auch eine gewisse Uebung zur scharfen Erkennung der Endreaction erforderlich.

Die übliche blutrothe Eisenrhodanidfärbung tritt nur dann auf, wenn man die zu titrirende chloridhaltige Lösung in einem 100 ccm-Kolben mit einem abgemessenen Volum Zehntel-Normal-Silberlösung im Ueberschuss versetzt, die Mischung dann mit Wasser bis zur Marke auffüllt und dieselbe nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss filtrirt. Von dem klaren Filtrate messe man dann 50 ccm (entsprechend der Hälfte der angewendeten Mengen) ab, füge etwas Eisenoxydsalzlösung zu und titrire mit obiger Rhodanammoniumlösung bis zur bleibenden Rothfärbung.

Angenommen, man habe 10 ccm einer chlorhaltigen Flüssigkeit (z. B. Harn, s. unten) in einen 100 ccm-Kolben gebracht, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, 10 ccm Zehntel-Normal-Silberlösung zugefügt, hierauf die Mischung bis zur Marke aufgefüllt und von dem Filtrat 50 ccm zur Titration verwendet. Hierzu sei 1,1 ccm obiger Rhodanlösung erforderlich gewesen.

Da 1 ccm obiger Rhodanlösung 0,012 g Ag entspricht, so entsprechen 2,2 ccm dieser Lösung, die zur Rücktitration jener 100 ccm Mischung erforderlich waren, 0,0264 g Ag. 10 ccm Zehntel-Normal-Silberlösung enthalten 10 × 0,0108 g = 0,108 g Ag. Zur Ausfällung des Chlors jener 10 ccm Flüssigkeit waren somit erforderlich 0,108 g — 0,0264 = 0,0816 g Ag. Da nun 108 Thle. Ag 35,5 Thln. Cl entsprechen, so enthielten jene 10 ccm der untersuchten Flüssigkeit 0,0268 g Cl:

$$108 : 35{,}5 = 0{,}0816 : x; \quad x = 0{,}0268\,\text{g}.$$

Zur massanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn versetze man nach Arnold 10 ccm davon in einem 100 ccm-Kolben mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, füge dann 1 bis 2 ccm Eisenoxydsalzlösung und 3 bis 4 Tropfen concentrirter Kaliumpermanganatlösung (zur Beseitigung der durch die Salpetersäure hervorgerufenen Färbung) und schüttele die Mischung um, bis die rothe Farbe des Permanganats in Weingelb übergegangen ist. Hierauf setze man Zehntel-Normal-Silberlösung im Ueberschuss zu und verfahre wie oben erörtert ist.

Bei schwefelreichem Harn (Hundeharn) wende man nach Salkowski auf 10 ccm Harn 10 ccm Salpetersäure von 30 Proc. an, um die Bildung von Schwefelsilber zu vermeiden.

Anwendung. Das reine Silber findet eine Verwendung zur Darstellung von Silberpräparaten zu pharmaceutischen, chemischen und photographischen Zwecken, sowie zur Herstellung von Blattsilber und von chemischen Geräthschaften (Tiegel, Kessel). Zu letzteren eignet es sich besonders, da es nicht wie Glas, Porcellan und Platin von schmelzenden Aetzalkalien oder von schmelzendem Salpeter angegriffen wird.

Das zu Schmuckgegenständen, Münzen, Essgeräthen etc. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, sondern stets mit Kupfer legirt, da das reine Metall in Folge seiner Weichheit sich zu leicht abnutzen würde. Ein Zusatz von Kupfer macht das Silber härter, zäher, klingender und dabei leichter schmelzbar und zum Giessen geeignet.

Das Silber lässt sich mit dem Kupfer in allen Verhältnissen legiren. Die Farbe derartiger Legirungen ist bis zu $^1/_3$ Kupfergehalt eine weisse, bei noch höherem Kupfergehalte eine mehr röthliche. Die zur Herstellung von Münzen, Schmuckgegenständen, Essgeräthen etc. verwendeten Legirungen müssen einen bestimmten, in den meisten Ländern gesetzlich geregelten Silbergehalt — Feingehalt — haben. Der Feingehalt der Silberlegirungen wurde früher nach der Anzahl von Lothen bestimmt, welche eine Mark Silber enthielt (eine Mark = 16 Loth; ein Loth = 18 Grän), während gegenwärtig der Feingehalt der Silberlegirungen meist in Tausendtheilen angegeben wird. So hat z. B. eine aus 3 Thln. Silber und aus 1 Thl. Kupfer bestehende Legirung einen Feingehalt von 12 Loth (12löthig) oder einen solchen von 0,750.

Der Feingehalt des zur Verarbeitung benutzten Silbers (Probesilbers) ist in den verschiedenen Ländern ein verschiedener. Die neuen Silbermünzen des deutschen Reiches, sowie die grösseren Silbermünzen Oesterreichs, Frankreichs, Italiens, Belgiens, Portugals, Spaniens und der Schweiz haben einen Feingehalt von 0,900, d. h. in 1000 Thln. derselben sind 900 Thle. Silber enthalten. Die kleineren Silbermünzen Oesterreichs, Frankreichs etc. haben einen geringeren

Feingehalt, dagegen ist der Feingehalt der englischen Münzen ein höherer, nämlich 0,925, d. h. 1000 Thle. derselben enthalten 925 Thle. Silber.

Zur Herstellung von Silbergeräthen wird in Deutschland meist eine 12löthige Legirung, entsprechend einem Feingehalte von 0,750, verwendet. In Oesterreich beträgt der Feingehalt der Silbergeräthe 0,820, in Frankreich 0,800 bis 0,950, in England 0,925.

Die älteren Silbermünzen, wie z. B. die Kronenthaler, die Laubthaler, die Brabanter Thaler etc. sind meist silberreicher als die neueren Münzen. Erstere enthalten neben Silber und Kupfer stets kleine Mengen von Gold, Platin und Palladium. Letztere Metalle finden sich meist auch in allem Silber, welches nicht zuvor in den Scheideanstalten (siehe unter Gold) zur Verarbeitung gekommen ist. Die deutschen Silbermünzen enthalten ausser Silber und Kupfer noch kleine Mengen von Wismuth (bis 0,5 oder 0,6 Proc.).

Den Kupfer-Silberlegirungen ertheilt man meist im verarbeiteten Zustande einen stärkeren Glanz und das Ansehen von reinem Silber durch das sogenannte Weisssieden. Diese Operation besteht darin, dass das Kupfer der Legirung durch Erhitzen zur Rothgluth oberflächlich oxydirt, und alsdann das so gebildete Kupferoxyd durch Kochen der Legirung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure entfernt wird. Auf diese Weise bildet sich auf der Oberfläche der weissgesottenen Legirungen eine matte Schicht von reinem Silber, die durch Poliren wieder glänzend gemacht wird.

Als oxydirtes Silber bezeichnet man Silber, welches durch Bestreichen mit Schwefelkaliumlösung braun gefärbt ist. Zur Herstellung des Tula- oder Niellosilbers wird eine Legirung von 15 Thln. Silber, 90 Thln. Kupfer und 150 Thln. Blei mit 15 Thln. Salmiak und 750 Thln. Schwefel erhitzt, bis der Schwefelüberschuss verflüchtigt ist.

Um den Feingehalt einer Silberlegirung zu ermitteln, bediente man sich früher des Verfahrens der Cupellation. Zu diesem Zwecke schmolz man eine gewogene Menge der zu prüfenden Legirung bei Luftzutritt mit etwas reinem Blei in einem aus Knochenasche und ausgelaugter Holzasche gefertigten Schälchen (Cupelle), welches in einem Muffelofen stark erhitzt wurde. Hierbei werden Kupfer und die sonst etwa vorhandenen fremden Metalle oxydirt. Die gebildeten Oxyde lösen sich in dem gleichzeitig entstandenen Bleioxyd auf und ziehen sich allmälig in die poröse Masse der Cupelle ein, so dass schliesslich reines Silber zurückbleibt, welches gewogen wird.

Bequemer und genauer als durch die Methode der Cupellation geschieht die Bestimmung des Silbergehaltes einer Legirung auf maassanalytischem Wege mittelst des Verfahrens von Gay-Lussac oder des von Volhard (s. oben).

Versilberung.

Gegenstände aus Kupfer, Neusilber, Messing und ähnlichen Legirungen werden häufig versilbert, d. h. mit einer dünnen Silberschicht überzogen, um denselben das Ansehen und die Eigenschaften des Silbers zu geben. Diese Versilberung kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen:

a) Durch Plattiren. Um ein Kupferblech etc. auf mechanischem Wege mit einer Silberschicht zu überziehen, bestreicht man zunächst die sorgfältig gereinigte Oberfläche desselben mit einer Auflösung von Silbernitrat, um auf diese Weise eine dünne Silberschicht zu bilden, und vereinigt die letztere als-

dann mit dünnem Silberbleche in der Glühhitze durch Pressen zwischen Walzen: silberplattirte Waaren.

b) Feuerversilberung. Diese Methode der Versilberung besteht darin, dass man auf die durch Säuren sorgfältig gereinigten Gegenstände ein Silberamalgam oder ein Gemenge aus 1 Thle. gefällten Silbers, 4 Thln. Kochsalz, 4 Thln. Salmiak und 1/4 Thl. Quecksilberchlorid aufträgt und alsdann dieselben glüht.

c) Kalte Versilberung. Die zu versilbernden Gegenstände (Barometer- und Thermometerscalen) werden mit einem Gemische aus 1 Thle. frisch gefällten Chlorsilbers, 1 Thle. Kochsalz, 1 Thle. Schlemmkreide und 3 Thln. Pottasche feucht eingerieben, bis sie genügend stark versilbert sind. Auch durch Einreiben mit einem Gemisch von 1 Thle. Silbernitrat, 3 Thln. Cyankalium und wenig Wasser lässt sich eine kalte Versilberung erzielen.

d) Auf nassem Wege. Zur sogenannten nassen Versilberung — Silbersud — kocht man die mit Salpetersäure gebeizten Metallgegenstände mit einer wässerigen Lösung von 1 Thl. Chlorsilber, 4 Thln. Chlornatrium und 4 Thln. Weinstein, oder mit einer Auflösung von Chlorsilber in Natriumthiosulfatlösung, und reibt alsdann die versilberten Gegenstände mit Schlemmkreide trocken.

e) Galvanische Versilberung. Die gebräuchlichste Methode der Versilberung ist gegenwärtig die auf galvanischem Wege. Die Ausführung dieser Art von Versilberung geschieht in einer ähnlichen Weise wie die galvanische Verkupferung (s. S. 864 und 865). Als Versilberungsflüssigkeit dient hierbei eine Lösung von Cyansilber in überschüssigem Cyankalium (1 Thl Silbernitrat in 50 Thln. destillirten Wassers gelöst und mit einer Lösung von 5 Thln. Cyankalium in 20 Thln. destillirten Wassers versetzt). In diese Flüssigkeit senkt man die zu versilbernden Gegenstände ein, und verbindet dieselben mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol durch eine Silberplatte gebildet wird. In dem Maasse, wie sich auf dem zu versilbernden Gegenstande Silber niederschlägt, löst sich die silberne, positive Polplatte auf, so dass die Versilberungsflüssigkeit einen constanten Silbergehalt behält. Ob die Versilberung glänzend oder matt erhalten wird, hängt von der Concentration der Versilberungsflüssigkeit ab. Bei concentrirter Lösung resultirt eine matte, bei verdünnter Lösung eine glänzende Versilberung.

Eine noch einfachere Art der galvanischen Versilberung ist die Versilberung durch Contact, wobei man die zu versilbernden Metallgegenstände in obiger Versilberungsflüssigkeit nur mit metallischem Zink berührt.

Versilberung von Glas.

Wie bereits oben erwähnt, besitzen verschiedene organische Körper die Eigenschaft, aus einer alkalischen Silberlösung das Metall in Gestalt eines Silberspiegels, d. h. als glänzende, an dem Glase fest haftende, zusammenhängende Schicht abzuscheiden. Man benutzt dieses Verhalten zur Herstellung der Silberspiegel, d. h. von Spiegeln, welche anstatt mit Zinnamalgam, mit einer dünnen Schicht Silber belegt sind.

Das von Liebig empfohlene Verfahren der Versilberung von Glas ist folgendes: Als Versilberungsmischung (A) dient ein Gemenge aus:

100 Vol. Ammoniaklösung,
140 „ Silbernitratlösung (1 : 10 bereitet),
750 „ chlorfreier Natronlauge (1,05 specif. Gewicht).

Die **Ammoniaklösung** wird bereitet, entweder, indem man chlorfreie Salpetersäure mit Ammoniumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit bis zum specifischen Gewichte 1,115 verdünnt, oder indem man 242 g Ammoniumsulfat in Wasser löst und die Lösung auf 1200 ccm verdünnt.

Wendet man Ammoniumsulfatlösung an, so muss dieselbe in die Silberlösung eingegossen und dann dem Gemische Natronlauge in kleinen Mengen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit ist nach der Klärung mit einem Heber klar abzuziehen.

Die **Reductionsflüssigkeit** (B) besteht aus

1 Vol. Zuckerlösung,
1 „ Kupferlösung,
8 „ Wasser.

Die **Zuckerlösung** wird bereitet durch Auflösen von 50 g weissen Kandiszuckers in Wasser zu einem dünnen Syrup, einstündiges Kochen des letzteren mit 3,1 g Weinsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 500 ccm.

Zur Darstellung der **Kupferlösung** übergiesst man 2,857 g trockenes Kupfertartrat mit Wasser, setzt tropfenweise Natronlauge zu, bis sich das blaue Pulver gelöst hat, und verdünnt alsdann auf 500 ccm.

Bei der Versilberung werden die Gläser in Kästen reihenweise, je zwei zusammen, vertical eingesetzt und alsdann die Kästen mit Versilberungsflüssigkeit angefüllt. Letztere stellt man dar, indem man 50 Vol. Versilberungsmischung (A) mit 250 bis 300 Vol. Wasser von 20 bis 28° C. in einem besonderen Gefässe verdünnt und alsdann 10 Vol. der Reductionsflüssigkeit (B) zumischt.

Gläser zu optischen Zwecken werden in horizontaler Lage, so dass sie die Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit nur berühren, versilbert.

Um nichtmetallische Stoffe, wie Holz, Elfenbein, Knochen, Seide, Wolle, Leder etc. zu versilbern, bestreicht man dieselben abwechselnd mit einer gesättigten Lösung von Pyrogallussäure und einer Lösung von Silbernitrat (1 : 50), bis die anfänglich schwarze Farbe in die helle Silberfarbe übergegangen ist.

Blattsilber.

Argentum foliatum.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, zeichnet sich das Silber durch eine grosse Dehnbarkeit aus, vermöge derer es sich zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen lässt. Das **Blattsilber**, welches zum Versilbern von Pillen etc. Verwendung findet, wird durch Ausschlagen von nahezu reinem Metall, zuletzt zwischen Goldschlägerhäutchen (der äusseren feinen Haut vom Blinddarm des Rindes) dargestellt.

Das Blattsilber bilde sehr dünne, glänzende Blättchen, welche von fremden Metallen möglichst frei sind.

Prüfung. Das Blattsilber löse sich in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit vollständig auf. Unächtes, aus zinkhaltiger Zinnfolie bestehendes Blattsilber würde hierbei in unlösliche Metazinnsäure verwandelt werden.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak werde die salpetersaure Lösung des Blattsilbers gar nicht, oder doch nur sehr schwach bläulich gefärbt: Kupfer.

Eine hierbei eintretende weisse Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei und Wismuth hin.

Die durch Schwefelwasserstoff von Silber befreite Auflösung des Blattsilbers werde durch Schwefelammonium nicht verändert: Zink.

Verbindungen des Silbers.

Halogenverbindungen.

Das Silber vereinigt sich mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und Fluor nur in einem Mengenverhältnisse zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Agh (h = Cl, Br, J, F). Das Chlor-, Brom- und Jodsilber entstehen durch Fällung von Silbernitratlösung mit Chlor-, Brom- und Jodkalium. Das Chlor scheint mit dem Silber noch eine zweite, chlorärmere Verbindung, ein Silbersubchlorid: Ag^2Cl oder Ag^4Cl^3 (?), zu liefern.

Chlorsilber: AgCl.

Moleculargewicht: 143,5.

(In 100 Thln., Ag: 75,26, Cl: 24,74.)

Syn.: *Argentum chloratum*, *Argentum chloratum Rademacheri*, Silberchlorid, Hornsilber.

Geschichtliches. Die Darstellung des Chlorsilbers ist zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert näher beschrieben worden. Wegen seiner weissen Farbe bezeichneten es die Alchemisten als *Lac argenti*, wegen seiner hornartigen Beschaffenheit nach dem Schmelzen auch als *Luna cornea*. Eine arzneiliche Anwendung fand das Chlorsilber durch Rademacher.

Das Chlorsilber findet sich in Mexico, Chili, Peru, am Harz, bei Freiberg etc. als Mineral, welches Silberhornerz, Hornsilber oder Kerargyrit genannt wird. Dasselbe bildet kleine Krystalle des regulären Systems oder perlgraue wachsähnliche Massen. Auch im Meerwasser ist das Chlorsilber in kleiner Menge aufgefunden worden.

Künstlich wird das Chlorsilber erhalten durch directe Vereinigung von Chlor und Silber, oder durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit Salzsäure und Auswaschen des dabei entstehenden käsigen Niederschlages. Auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf glühendes Silber wird Chlorsilber gebildet, wogegen wässerige Salzsäure das Silber nur oberflächlich in Chlorsilber verwandelt.

Darstellung. Um reines Chlorsilber darzustellen, setze man unter Umrühren zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Silbernitrat, so lange Salzsäure, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Man erhält so einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen oder beim Schütteln eine mehr oder minder pulverige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt, bis zur neutralen Reaction aus-

gewaschen, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Die Darstellung des Chlorsilbers ist bei Abschluss des Lichtes zur Ausführung zu bringen.

Ueber die Darstellung von reinem Chlorsilber siehe auch S. 954.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet das künstliche Chlorsilber ein weisses, amorphes, in Wasser und in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlösliches Pulver vom specifischen Gewichte 5,5. Je nach den Bedingungen, unter denen das Chlorsilber abgeschieden wird, bildet es äusserlich und durch die Lichtempfindlichkeit verschiedene Modificationen: einen käsig-flockigen, pulverigen, körnig-schuppigen, gallertartigen Niederschlag.

Auf der Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und verdünnten Säuren, namentlich in verdünnter Salpetersäure, beruht der qualitative und quantitative Nachweis des Silbers in Gestalt von Chlorsilber, ebenso der des Chlors in der Salzsäure und den Chlormetallen.

Frisch gefälltes, mit kaltem Wasser ausgewaschenes Chlorsilber ist in kochendem Wasser etwas löslich (1 Liter löst 0,002 g), dagegen ist es unlöslich, sobald es durch Auswaschen mit heissem Wasser körnige Beschaffenheit angenommen hat. In concentrirter Salzsäure, in den concentrirten Lösungen der Chlorverbindungen der Alkalimetalle und in der des Chlorammoniums ist das Chlorsilber etwas löslich. In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Chlorsilber leicht auf (1 g erfordert 17 ccm von 0,959 specifischem Gewicht); beim Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich in glänzenden Octaëdern wieder ab.

Auch von Natriumthiosulfatlösung wird das Chlorsilber leicht gelöst, unter Bildung von Silbernatriumthiosulfat: $AgNaS^2O^3$ (s. S. 522). Cyankalium führt das Chlorsilber zunächst in Cyansilber über, welches sich in einem Ueberschusse von Cyankalium als Cyansilber-Cyankalium: $AgCN + KCN$, auflöst. Durch Bromkaliumlösung wird das Chlorsilber beim Digeriren in Bromsilber, durch Jodkaliumlösung in Jodsilber verwandelt. Brom und Jod führen das Chlorsilber bei 110° vollständig in Brom- und Jodsilber über.

Kalte concentrirte Schwefelsäure greift das Chlorsilber nicht an, kochende zersetzt es unter Bildung von Silbersulfat und Entwickelung von Chlorwasserstoff. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Kochen ebenfalls zersetzend auf das Chlorsilber ein, indem unter Entwickelung von Chlor Silbernitrat gebildet wird.

Verschiedene Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth, reduciren das Chlorsilber in Gegenwart von Wasser, schneller noch in Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, zu Metall.

Am Licht färbt sich das Chlorsilber, unter Abgabe von Chlor, zunächst violett und allmälig schwarz, in Folge der Abscheidung von metallischem Silber oder vielleicht auch in Folge der Bildung einer chlorärmeren Verbindung.

Trockenes Chlorsilber absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 19 Proc. seines Gewichtes an gasförmigem Ammoniak, indem es damit Chlorsilber-Ammoniak: $AgCl + 2NH^3$, bildet, eine weisse Verbindung, die schon bei 37,7° Ammoniak wieder abgiebt (vergl. S. 265).

Das Chlorsilber findet eine Anwendung in der Photographie und Photometrie, ferner zur Darstellung von reinem metallischem Silber, sowie zur Versilberung auf kaltem und nassem Wege (s. oben). Arzneilich findet das Chlorsilber kaum noch eine Verwendung.

Bromsilber, *Argentum bromatum*: AgBr, kommt als Bromit oder Bromargyrit natürlich in Mexico und Chili vor. Als Mineral tritt das Bromsilber selten in Krystallen des regulären Systemes auf, meist findet es sich in gelben oder grünen Massen. Embolit, Megabromit und Mikrobromit, welche ebenfalls in Mexico und Chili vorkommen, bestehen aus Gemengen von Chlor- und Bromsilber.

Künstlich wird das Bromsilber ähnlich dem Chlorsilber bereitet, mit dem es in seinem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit besitzt (vergl. S. 236 und 958). Je nach der Art der Abscheidung bildet das Bromsilber äusserlich und durch ihre Lichtempfindlichkeit verschiedene Modificationen: flockig-weisse, flockig-gelbe, pulverig-weisse, pulverig-gelbe und körnig-weissgelbe Niederschläge.

1 g Bromsilber erfordert zur Lösung 250 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,959 specifischem Gewicht.

Das durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mittelst Bromkalium und Auswaschen des käsigen Niederschlages bereitete Bromsilber bildet eine gelblich-weisse, amorphe, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche Masse vom specifischen Gewichte 6,39 bis 6,52, welche aus heisser Bromwasserstoffsäure in Octaëdern krystallisirt. Beim Erhitzen schmilzt das Bromsilber zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse vom specifischen Gewichte 6,32 bis 6,49 erstarrt.

Das gefällte Bromsilber erleidet ähnlich wie das Chlorsilber am Lichte eine Schwärzung, wogegen das geschmolzene Bromsilber kaum vom Lichte verändert wird. Die Gegenwart einer kleinen Menge freien Broms verhindert jedoch die Einwirkung des Lichtes auch auf das frisch gefällte Bromsilber.

Chlorwasser führt das frisch gefällte, gasförmiges Chlor das geschmolzene Bromsilber in Chlorsilber über; Jodkaliumlösung verwandelt es beim Digeriren in Jodsilber.

Jodsilber: AgJ.

(In 100 Thln., Ag: 45,96, J: 54,04.)

Syn: *Argentum jodatum.*

Das Jodsilber findet sich als Mineral in Mexico, Chili, Spanien etc., und führt als solches den Namen Jodit oder Jodargyrit.

Künstlich wird das Jodsilber als ein hellgelber, amorpher, in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung einer Silbersalzlösung mit Jodkalium.

Auch durch directe Einwirkung von Jod und von Jodkalium auf metallisches Silber, sowie durch Digestion von Chlor- oder Bromsilber mit Jodkaliumlösung oder mit Jodwasserstoffsäure wird Jodsilber gebildet.

Wie bereits oben erwähnt, löst sich metallisches Silber in Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Aus dieser Lösung scheiden sich zunächst farblose Krystallblätter von Jodwasserstoff-Jodsilber: $AgJ + HJ$, aus, lässt man jedoch die Mutterlauge jener Krystalle an der Luft stehen, so findet eine weitere Krystallisation statt, indem sich dicke, hexagonale, stark doppeltbrechende Krystalle von reinem Jodsilber abscheiden. Bei 146° C. gehen letztere Krystalle, unter Umwandlung ihrer gelb-weissen Farbe in ein intensives Gelb, in einfach brechende reguläre Krystalle über.

In concentrirter Jodkaliumlösung, ebenso in concentrirter Silbernitratlösung ist das Jodsilber reichlich löslich, durch Wasserzusatz wird es jedoch aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden.

Wie bereits S. 959 erwähnt, ist das Jodsilber in verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht löslich. Auch concentrirte Ammoniakflüssigkeit (vom specifischen Gewicht 0,89) löst dasselbe nur im Verhältnisse von 1 : 2500. In Folge der Aufnahme von etwas Ammoniak ($AgJ + NH^3$) verschwindet jedoch bei dem Schütteln des Jodsilbers mit Ammoniakflüssigkeit die gelbe Farbe desselben. Trockenes Jodsilber absorbirt Ammoniak unter Bildung einer weissen Verbindung: $AgJ + 2NH^3$. In Natriumthiosulfatlösung und in Cyankaliumlösung ist das Jodsilber leicht löslich (s. S. 959).

Bei schwacher Rothgluth schmilzt das Jodsilber zu einer gelben, bei höherer Temperatur rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse erstarrt.

Das specifische Gewicht des Jodsilbers beträgt 5,50 bis 5,67. Das specifische Gewicht des gefällten Jodsilbers scheint etwas höher zu sein als das des geschmolzenen und des krystallisirten Jodsilbers.

Reines Jodsilber erleidet am Lichte keine Veränderung. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat nimmt es allmälig eine graue Farbe an (vergl. unter Photographie). Chlorwasser führt das frisch gefällte, gasförmiges Chlor das geschmolzene Jodsilber in Chlorsilber über.

Die arzneiliche Anwendung des Jodsilbers ist ebenso wie die des Chlor- und Bromsilbers nur eine sehr geringe. Dagegen spielt das Jodsilber vermöge des eigenthümlichen Verhaltens, welches dasselbe unter dem Einflusse des Lichtes zeigt, eine hervorragende Rolle in der Photographie.

Das mit dem Namen „Photographie" bezeichnete Verfahren der Herstellung von Lichtbildern zerfällt in zwei Theile: 1) die Herstellung eines negativen Bildes, d. h. eines solchen, bei dem die hellen Stellen des abgebildeten Gegenstandes dunkel erscheinen und umgekehrt, 2) die Erzeugung einer positiven, d. h. der Wirklichkeit bezüglich der Licht- und Schattenverhältnisse genau entsprechenden Copie.

Zur Erzeugung des negativen Bildes überzieht man eine Glasplatte mit Collodium (s. zweiten organ. Theil), dem ein lösliches Jodid zugesetzt ist, und taucht nach dem Trocknen die Platte in eine Auflösung von Silbernitrat. Die auf diese Weise präparirte Platte, welche in Folge der Wechselwirkung der Silberlösung mit dem Jodid des Collodiums mit einer gleichmässigen Schicht von Jodsilber überzogen ist, wird hierauf in einer Camera obscura der Einwirkung der Lichtstrahlen, die der abzubildende Gegenstand aussendet, nur auf so lange Zeit ausgesetzt, dass noch keine Reduction des Jodsilbers bewirkt wird. Obschon auf diese Weise der Jodsilberüberzug der Platte keine sichtbare Veränderung erlitten hat, so hat doch das Licht insofern eine eigenthümliche

Wirkung auf denselben ausgeübt, als das Jodsilber an den Stellen, auf welche das Licht einwirkte, bei weitem leichter reducirbar geworden ist, als an solchen Stellen, wo das Licht nicht einwirken konnte. Bringt man daher die Platte aus der Camera obscura in eine Lösung von Eisenvitriol, Pyrogallussäure oder in eine andere reducirend wirkende Flüssigkeit, so findet nur an den Stellen eine Reduction des Jodsilbers zu metallischem Silber statt, die dem Lichte ausgesetzt waren, wogegen die vom Lichte nicht getroffenen Stellen nicht verändert werden.

Ist auf diese Weise das negative Bild auf der Platte hervorgerufen, so entfernt man das unveränderte Jodsilber durch eine Lösung von Natriumthiosulfat, und fixirt so das Bild.

Um von dem negativen Bilde eine positive Copie herzustellen, legt man dasselbe auf ein mit Chlorsilber imprägnirtes Papier und setzt das Ganze einige Zeit dem Lichte aus. Da hierbei die dunkleren Stellen des negativen Bildes weniger Licht durchlassen als die helleren, so muss unter ersteren eine schwächere Reduction des Chlorsilbers stattfinden als unter letzteren, mithin müssen die Licht- und Schattenverhältnisse auf der positiven Copie sich gerade umgekehrt gestalten als auf dem negativen Bilde.

Ist durch die Einwirkung des Lichtes die positive Copie auf dem Chlorsilberpapiere hergestellt, so entfernt man das unveränderte Chlorsilber durch Auslaugen mit Natriumthiosulfatlösung.

Fluorsilber: AgF, wird erhalten durch Lösen von Silberoxyd oder von kohlensaurem Silber in Flusssäure. Aus einer derartigen Lösung scheiden sich je nach der Concentration derselben zerfliessliche Krystalle von der Zusammensetzung: $AgF + H^2O$, und $AgF + 2H^2O$, ab.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Wie bereits in Vorstehendem (S. 956) erwähnt, verbindet sich das Silber nicht direct mit dem Sauerstoff. Auf indirectem Wege können drei Oxyde des Silbers dargestellt werden. Diese sind:

Ag^4O: Silberoxydul oder Silberquadrantoxyd (?),
Ag^2O: Silberoxyd,
Ag^2O^2: Silbersuperoxyd.

Alle diese Sauerstoffverbindungen des Silbers geben beim Erhitzen ihren Sauerstoffgehalt vollständig ab, und verwandeln sich in Folge dessen in Metall. Auch durch das Licht und durch reducirend wirkende Agentien werden dieselben leicht zersetzt.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Silbers sind bis jetzt nicht bekannt.

Die Existenz des Silberoxyduls oder Silberquadrantoxyds: Ag^4O, ist noch zweifelhaft. Dasselbe soll durch Einwirkung von Wasserstoff auf verschiedene Silbersalze, namentlich auf Silbernitrat bei 100° C, Lösen des Rückstandes in Wasser und Behandeln der Lösung mit Kalilauge als schwarzes Pulver entstehen.

Silberoxyd: Ag^2O.

(In 100 Thln., Ag: 93,10, O: 6,90.)

Syn.: *Argentum oxydatum.*

Das Silberoxyd wird als ein dunkelbraunes, amorphes Pulver erhalten, wenn man Silbernitratlösung mit Natronlauge versetzt, oder wenn man frisch gefälltes Chlorsilber mit Kalilauge kocht.

Darstellung. Eine Auflösung von 10 Thln. Silbernitrat in 100 Thln. Wassers werde unter Umrühren so lange mit chlorfreier, verdünnter Natronlauge oder mit klarem Barytwasser versetzt, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird:

$$2\,AgNO^3 + 2\,NaOH = Ag^2O + 2\,NaNO^3 + H^2O$$

2 AgNO³	2 NaOH	Ag²O	2 NaNO³	H²O
Silbernitrat (340)	Natriumhydroxyd (80)	Silberoxyd (232)	Natriumnitrat	Wasser

Nach dem Absetzen werde der Niederschlag zunächst durch Decantiren, schliesslich auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis im Filtrate mittelst Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist (s. S. 286). Hierauf werde der Niederschlag im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

In Wasser ist das Silberoxyd nur wenig, und zwar mit alkalischer Reaction löslich. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unter Bildung der entsprechenden Silbersalze. Beim Erhitzen zerfällt das Silberoxyd gegen 300° in Silber und Sauerstoff. An leicht oxydirbare Körper giebt das Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff ab, wenn es damit zusammengerieben wird. In Folge dessen entzündet es amorphen Phosphor, Schwefelmilch, Schwefelantimon etc.

In concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit ist das Silberoxyd löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich schwarze Krystalle von sogenanntem Silberoxyd-Ammoniak oder von Berthollet'schem Knallsilber: Ag^3N, aus, die im trockenen Zustande, häufig auch schon beim Berühren heftig explodiren.

Das Silberoxyd fand früher im beschränkten Maasse eine Anwendung als Arzneimittel.

Silbersuperoxyd: Ag^2O^2, bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und auf Silberoxyd, sowie bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von Silbernitrat. In letzterem Falle scheidet es sich am positiven Pole ab.

Das Silbersuperoxyd bildet kleine, schwarze, leicht zersetzbare, octaëdrische Krystalle.

Verbindungen des Silbers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Das Silber liefert nur eine Reihe von Salzen, welche sich von den betreffenden Säuren in der Weise ableiten, dass in denselben je ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des einwerthigen Silbers ersetzt wird.

Silberchlorat: $AgClO^3$, bildet kleine quadratische, in Wasser 1 : 5 lösliche Krystalle beim Verdunsten einer Lösung von Silberoxyd in wässeriger Chlorsäure. Beim raschen Erhitzen, auch durch Druck und Schlag explodirt das Salz.

Silberbromat: $AgBrO^3$, und Silberjodat: $AgJO^3$, sind schwer lösliche, weisse, krystallinische Niederschläge. Darstellbar durch Fällung von Silbernitrat mit Kaliumbromat oder -jodat.

Silbersulfit: Ag^2SO^3, entsteht als weisser, käsiger, wenig beständiger Niederschlag beim Vermischen von Silbernitratlösung mit wässeriger schwefliger Säure. Ein Ueberschuss von schwefliger Säure ist zu vermeiden, ferner ist der Niederschlag rasch von der Flüssigkeit zu trennen.

Silbersulfat: Ag^2SO^4.

(In 100 Thln., Ag: 69,23, S: 10,26, O: 20,51 oder Ag^2O: 74,36, SO^3: 25,64.)

Syn.: *Argentum sulfuricum*, schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol.

Das Silbersulfat wird erhalten durch Kochen von metallischem Silber mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Fällen einer concentrirten Auflösung von Silbernitrat mit Schwefelsäure.

Darstellung. (Im Kleinen.) Eine Lösung von 10 Thln. Silbernitrat in 200 Thln. Alkohol werde unter Umrühren mit einem Gemische aus 3,5 Thln reiner, concentrirter Schwefelsäure und 15 Thln. Alkohols versetzt:

$2AgNO^3$	+	H^2SO^4	=	Ag^2SO^4	+	$2HNO^3$
Silbernitrat		Schwefelsäure		Silbersulfat		Salpetersäure
(340)		(98)		(312)		

Der hierbei entstandene Niederschlag werde nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet.

Eigenschaften. Das Silbersulfat bildet kleine, glänzende, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 5,4, welche isomorph mit dem wasserfreien Natriumsulfat sind. In kaltem Wasser ist das Silbersulfat nur schwer löslich (1 : 200), etwas leichter löst es sich in kochendem Wasser (1 : 70). In Alkohol ist dasselbe unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz reichlich auf, durch Verdünnen mit Wasser wird es jedoch aus dieser Lösung wieder gefällt.

Löst man das Silbersulfat in etwas weniger als in 3 Thln. heisser concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man schwach gelbliche Prismen von saurem Silbersulfat: $AgHSO^4$.

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Silbersulfat leicht auf. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich quadratische Krystalle von Silbersulfat-Ammoniak: $Ag^2SO^4 + 4NH^3$, ab.

Bei Rothgluth schmilzt das Silbersulfat ohne Zersetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Silber, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Das Silbersulfat wird bei der Scheidung des Silbers vom Gold durch den Affinirungsprocess (s. unter Gold) in grossen Quantitäten gewonnen.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und der hierdurch bedingten leichten Reinigung wird das Silbersulfat als Material zur Darstellung reinen Silbers verwendet. In kleinen Quantitäten findet das Salz zuweilen als Reagens Verwendung (vgl. S. 491).

Silbernitrit: $AgNO^2$, scheidet sich als ein weisses, krystallinisches Pulver aus beim Vermischen lauwarmer concentrirter Lösungen von 16 Thln. Silbernitrat und 10 Thln. Kaliumnitrit. Nach dem Erkalten der Mischung werde der Niederschlag mittelst der Saugpumpe abfiltrirt, ausgewaschen und schliesslich rasch im Wasserbade getrocknet. In kaltem Wasser ist das Silbernitrit wenig löslich, aus kochendem Wasser lässt es sich, unter theilweiser Zersetzung, umkrystallisiren. Beim Erkalten dieser Lösungen scheidet es sich in farblosen, nach dem Trocknen gelblichen Nadeln aus.

Silbernitrat: $AgNO^3$.

Moleculargewicht: 170.

(In 100 Thln., Ag: 63,53, N: 8,23, O: 28,24 oder Ag^2O: 68,24, N^2O^5: 31,76.)

Syn.: *Argentum nitricum*, *Lapis infernalis*, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Silber, Silbersalpeter, Höllenstein.

Geschichtliches. Die ersten Angaben über die Darstellung des Silbernitrats rühren aus dem 8. Jahrhundert von Geber her. Zum arzneilichen Gebrauche wurde das Silbernitrat zuerst von Angelus Sala im Anfange des 17. Jahrhunderts empfohlen, welcher dasselbe als *Magisterium argenti* oder als *Crystalli dianae* bezeichnete und durch Schmelzen daraus den Höllenstein, *Lapis infernalis*, bereiten lehrte.

Das Silbernitrat wird erhalten durch Auflösen von metallischem Silber in Salpetersäure und Abdampfen der hierbei erzielten Lösung.

Um Silbernitrat darzustellen, bedient man sich am besten eines möglichst reinen, d. h. von fremden Metallen freien Silbers. Besonders geeignet zu diesem Zwecke ist das fein vertheilte, reine Silber, welches auf nassem Wege aus kupferhaltigem Silber, wie S. 954 und 955 erörtert wurde, erhalten wird. Auch das Brandsilber und das aus den Gold- und Silberscheideanstalten hervorgehende Silber bilden, vermöge ihrer Reinheit, ein geeignetes Material zur Darstellung des Silbernitrats.

Steht zur Darstellung von Silbernitrat nur kupferhaltiges Silber zur Verfügung, so kann auch dieses unmittelbar zur Verwendung kommen, wenn die Menge des Kupfers wenige Procente nicht übersteigt, wie dies beispielsweise in alten grösseren Münzen der Fall ist. Beträgt die Menge des Kupfers dagegen 10 Proc. und mehr, wie z. B. in den neueren Münzen, so dürfte es sich empfehlen, aus derartigen Silberlegirungen zunächst reines Silber, wie S. 954 und 955 erörtert wurde, zu bereiten und dieses dann erst auf Silbernitrat zu verarbeiten.

Darstellung. In einer geräumigen, tiefen Porcellanschale von ächtem Porcellane übergiesse man 3 Thle. metallisches Silber mit 8 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) und erwärme die Mischung im Wasserbade, sobald bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr stattfindet. Bei Anwendung von fein vertheiltem Silber findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Einwirkung statt, so dass es bisweilen erforderlich ist, dieselbe durch Zusatz von wenig kaltem Wasser zu mässigen. Das Erwärmen werde so lange fortgesetzt, bis alles Silber gelöst ist:

$3Ag$	+	$4HNO^3$	=	$3AgNO^3$	+	$2H^2O$	+	NO
Silber		Salpetersäure		Silbernitrat		Wasser		Stickoxyd
(324)		(252 = 840 v. 30 Proc.)		(510)				

Da das nach obiger Gleichung entweichende Stickoxyd: NO, sich an der Luft in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt, so nehme man die Operation des Silberlösens an einem gut ventilirten Orte vor.

Die zur Auflösung des Silbers benutzte Schale ist sorgfältig mit einer anderen Glas- oder Porcellanschale (die convexe Seite nach unten) zu bedecken, da die während der Auflösung des Silbers entweichenden Dämpfe stets kleine Partikelchen der Silberlösung mit fortreissen. Ist die Einwirkung der Salpetersäure beendet, alles Silber also gelöst, so entferne man die zum Bedecken benutzte Schale, spüle die untere Seite derselben mit etwas destillirtem Wasser ab und dampfe alsdann die erzielte Silberlösung, ohne sie zuvor zu filtriren, unter Umrühren im Wasser- oder Sandbade zur vollständigen Trockne ein.

Die nach dem Eindampfen verbleibende trockene Salzmasse werde hierauf in der zum Auflösen und Verdampfen benutzten Schale, oder geeigneter in einer Schmelzpfanne aus ächtem Porcellane, im Sandbade oder auf freiem Feuer, zum Schmelzen erhitzt und hierin, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Porcellanspatel, so lange erhalten, bis sich die Masse im ruhigen Flusse befindet, mithin aus derselben keine Entwickelung rother Dämpfe mehr stattfindet. Ist zur Darstellung des Silbernitrats reines metallisches Silber angewendet, so wird dieser Punkt sehr bald erreicht sein (in diesem Falle genügt meist schon das Eindampfen zur Trockne und längeres Erhitzen im Wasserbade, um die freie Salpetersäure zu entfernen), ist dagegen kupferhaltiges Silber hierbei zur Verwendung gekommen, so wird hierzu, je nach der Menge des beigemengten Kupfernitrats, auch eine entsprechend längere Zeit erforderlich sein. Während im ersteren Falle nur die dem Silbernitrat beigemengte freie Salpetersäure unter Zersetzung entweicht — das salpetersaure Silber erleidet beim Schmelzen keine Veränderung —, findet im letzteren Falle gleichzeitig eine allmälige Zersetzung des beigemengten Kupfernitrats in Kupferoxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff statt:

$$Cu(NO^3)^2 = CuO + 2NO^2 + O.$$

Die Zersetzung des Kupfersalzes ist beendet, sobald die durch ausgeschiedenes Kupferoxyd schwarz gefärbte Masse ohne alles Aufschäumen ruhig fliesst, und eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene kleine Probe nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durchaus keine Trübung und keine Blaufärbung mehr erleidet.

Enthält das zur Darstellung des Silbernitrats verwendete Silber beträchtliche Mengen Kupfer (10 Proc. und mehr), so wird namentlich bei Verarbeitung grösserer Quantitäten ein ziemlich lang andauerndes Schmelzen erforderlich sein, ehe das beigemengte Kupfernitrat vollständig in unlösliches Kupferoxyd übergeführt ist. Da bei derartig langanhaltendem Schmelzen auch das Silber-

nitrat leicht eine theilweise Zersetzung erleidet, so pflegt in letzterem Falle das ausgeschiedene Kupferoxyd meist mehr oder minder silberhaltig zu sein. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, wie bereits oben erwähnt, aus stark kupferhaltigem Silber zunächst reines Silber darzustellen (s. S. 954 und 955) und letzteres dann auf Silbernitrat weiter zu verarbeiten.

Blei und Wismuth enthaltende Silberlegirungen können überhaupt nicht nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren zur directen Verarbeitung auf Silbernitrat benutzt werden, da das durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildete Blei- und Wismuthnitrat, welche sich dem Silbernitrat beimengen, bei der Schmelztemperatur des letzteren nicht vollständig zersetzt und in Folge dessen nicht völlig unlöslich gemacht werden. Aus derartigen Legirungen ist daher ebenfalls zunächst reines Silber darzustellen und dieses alsdann zur Darstellung von Silbernitrat zu verwenden.

Ist das Silbernitrat durch Schmelzen von freier Salpetersäure und von Kupfer vollständig befreit worden, so lasse man die Masse erkalten und löse den erstarrten Salzkuchen in der doppelten Menge destillirten Wassers auf. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf durch ein mit destillirtem Wasser ausgewaschenes Filter filtrirt, das klare Filtrat sodann, geschützt vor Licht und Staub, bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und schliesslich zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen, geschützt vor Licht und Staub, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Krystallisationen von Silbernitrat erzielt werden.

Soll das Silbernitrat nicht als krystallisirtes Salz: *Argentum nitricum crystallisatum*, sondern im geschmolzenen Zustande: *Argentum nitricum fusum s. Lapis infernalis*, gewonnen werden, so bringe man die erzielten Krystalle in eine Schmelzpfanne von ächtem Porcellan, füge einige Tropfen Salpetersäure zu, um etwa beigemengtes salpetrigsaures Salz oder vorhandene Staubtheilchen zu zersetzen, erhitze bis zum ruhigen Schmelzen und giesse die geschmolzene Masse schnell in eine polirte oder besser vergoldete Eisenform (siehe S. 497) aus.

Behufs Darstellung von geschmolzenem Silbernitrat kann auch die von Kupfer und freier Salpetersäure befreite reine Silberlösung, geschützt vor Licht und Staub, direct zur Trockne eingedampft, die zurückbleibende Salzmasse, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, zum ruhigen Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse schliesslich in Stangen ausgegossen werden.

Das Schmelzen des Silbernitrats geschehe bei einer Temperatur, welche 200^0 nicht wesentlich übersteigt, da anderenfalls leicht eine theilweise Zersetzung des Salzes eintritt (vgl. unten).

Findet die Darstellung des Silbernitrats in grösseren Mengen statt, so kann die Reinigung des kupferhaltigen Präparates zum Theil auch durch wiederholte Umkrystallisation bewirkt werden, da das Silbernitrat eine bei weitem grössere Krystallisationsfähigkeit besitzt als das Kupfernitrat.

Ist die Menge des dargestellten kupferhaltigen Silbernitrats eine beträchtliche und die Quantität der in demselben enthaltenen Verunreinigungen (Kupfer, Wismuth, Blei) verhältnissmässig nur eine geringe, so lassen sich auch letztere in folgender Weise entfernen: Man versetze die kupferhaltige Silberlösung, nachdem sie durch Eindampfen zur Trockne möglichst von freier Salpetersäure befreit ist, mit einer der vorhandenen Kupfermenge entsprechenden Quantität frisch gefällten, gut ausgewaschenen Silberoxyds oder Silbercarbonats, und digerire damit die Silberlösung einige Zeit. Sowohl das Silberoxyd, als auch das Silbercarbonat scheidet, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist, hierbei das vorhandene Kupfernitrat und in gleicher Weise auch das Wismuth- und

das Bleinitrat in Gestalt von Oxyden, bezüglich von Carbonaten vollständig aus, so dass nach der Filtration des Gemisches eine Lösung von reinem Silbernitrat resultirt, die nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zur Krystallisation oder behufs Darstellung von geschmolzenem Salze direct zur Trockne verdampft werden kann. Zur Darstellung des hierzu erforderlichen Silberoxyds oder Silbercarbonats (s. dort) kann ein Theil der kupferhaltigen Silberlösung directe Verwendung finden.

1 Thl. reines Silber liefert der Theorie nach 1,574 Thle. Silbernitrat.

Eigenschaften. Das krystallisirte Silbernitrat: *Argentum nitricum crystallisatum*, bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige, luftbeständige Krystalle des rhombischen Systems. Das geschmolzene Silbernitrat: *Argentum nitricum fusum*, gewöhnlich Höllenstein: *Lapis infernalis* genannt, kommt meist in federkieldicken Stangen, mit strahlig-krystallinischem Bruche, im Handel vor. Das specif. Gewicht des Silbernitrats beträgt 4,35. Erhitzt, schmilzt das Salz ohne Zersetzung bei 198° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Erhält man das Silbernitrat längere Zeit bei einer Temperatur über 200° im Fluss, so erleidet es eine theilweise Zersetzung, indem Silberoxyd und Silbernitrit gebildet werden. Löst man nach dem Erkalten derartig geschmolzenes Silbernitrat in Wasser auf, so besitzt die Lösung, in Folge des gebildeten Silberoxyds, eine schwach alkalische Reaction.

Da sowohl das Silbernitrit, als auch das Silberoxyd am Lichte leicht zu Metall reducirt werden, so beeinträchtigt ein Gehalt an diesen beiden Verbindungen die Haltbarkeit des Höllensteins durch allmälig eintretende Schwärzung desselben in beträchtlicher Weise. Auch ist ein derartiges, theilweise zersetztes Präparat für photographische Zwecke nicht geeignet, da das Silbernitrit aus den dem Collodium beigemengten Jodiden Jod freimacht. Man hüte sich mithin, bei der Darstellung des geschmolzenen Silbernitrats die Temperatur zu hoch zu steigern.

Bei Glühhitze zerfällt das Silbernitrat in Silber, Untersalpetersäure, Stickstoff und Sauerstoff.

In Wasser löst sich das Silbernitrat mit Leichtigkeit auf zu einer Flüssigkeit von neutraler Reaction und von ätzendem, widrig-metallischem Geschmacke.

100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei

0°	19,5°	54°	85°	110°	
121,9	227,3	500,0	714,3	1111,0	Thle. $AgNO^3$.

Auch in Alkohol und in Aether ist das Silbernitrat löslich, wogegen es von concentrirter Salpetersäure nur wenig gelöst wird.

Im reinen Zustande verändert sich das Silbernitrat am Lichte und an der Luft durchaus nicht, dagegen tritt bei Berührung mit organischen Stoffen sehr bald eine Schwärzung ein, in Folge einer theilweisen Reduction zu metallischem Silber.

Die Auflösung des reinen, geschmolzenen Silbernitrats in reinem, destillirtem Wasser ist daher vollständig lichtbeständig. Sind dagegen

in dem Wasser kleinere oder grössere Mengen von organischen Substanzen gelöst, so färbt sich die damit bereitete Silberlösung im Lichte violett und setzt allmälig schwarze Flocken von reducirtem Silber ab.

Auf der leichten Zersetzbarkeit, welche das Silbernitrat, besonders im Lichte, durch organische Substanzen, unter Abscheidung von schwarzem, reducirtem Silber, erleidet, beruht auch die Anwendung der Silberlösung zum Zeichnen der Wäsche etc. (Unauslöschliche Tinte.)

Die zu zeichnende Stelle wird zu diesem Zwecke zunächst mit Gummilösung, welche durch etwas Sodalösung alkalisch gemacht ist, imprägnirt und schliesslich, nach dem Trocknen, mit einer Lösung von Silbernitrat beschrieben. Setzt man hierauf die Schriftzüge einige Zeit der Einwirkung des Lichtes aus, so scheidet sich das reducirte Silber in Gestalt der Schriftzüge so festhaftend auf der Faser aus, dass es durch einfaches Waschen nicht wieder entfernt werden kann.

Die auf diese Weise erzeugten Schriftzüge, ebenso die schwarzen Silberflecke, lassen sich wieder beseitigen durch Behandlung mit concentrirter Cyankaliumlösung oder durch Betupfen derselben mit Jodtinctur und darauffolgendes Waschen mit einer Lösung von Natriumthiosulfat.

Auf der zerstörenden Wirkung, welche das Silbernitrat namentlich in fester Gestalt auf organische Stoffe ausübt, beruht die Benutzung desselben als Arzneimittel. Da das Silbernitrat auch die Fähigkeit besitzt, Eiweiss zu coaguliren und sich mit den Eiweisskörpern zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen, so bildet sich auf den damit geätzten wunden Stellen der Haut leicht eine Kruste (Schorf).

Innerlich wirkt das Silbernitrat in grösseren Dosen als starkes Gift, indem es heftige Entzündungen der Schleimhäute hervorruft. Bei lange fortgesetztem innerlichem Gebrauche kleiner Dosen erzeugt das Silbernitrat allmälig eine Bronzefärbung der Haut, indem sich in der Epidermis an den Stellen, welche vom Lichte getroffen werden, metallisches Silber ablagert.

Leitet man durch eine verdünnte, neutrale Lösung von Silbernitrat einen langsamen Strom reinen Wasserstoffgases, so findet ebenfalls allmälig eine Abscheidung von metallischem Silber statt. Auch Arsenwasserstoff (s. S. 191 u. 192), Phosphorwasserstoff (s. S. 192 und 310), Antimonwasserstoff (s. S. 355) und Kohlenwasserstoffe (siehe zweiten organ. Theil) wirken zersetzend auf neutrale Silbernitratlösung ein.

Chlorwasser scheidet aus Silbernitratlösung Chlorsilber aus, unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silber; letzteres zerfällt jedoch leicht in Chlorsilber und chlorsaures Silber. Jodtinctur fällt aus Silbernitratlösung ein Gemisch aus Jodsilber und jodsaurem Silber.

Die heisse, concentrirte Silbernitratlösung löst etwas Chlorsilber; in noch grösserer Menge nimmt sie Brom-, Jod- und Cyansilber auf. Aus diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten die Doppelverbindungen: $AgNO^3 + AgCl$; $AgNO^3 + AgBr$; $AgNO^3 + AgJ$ und $AgNO^3 + 2\,AgCN$ in farblosen Nadeln, die durch Wasser unter Abscheidung von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber zerlegt werden.

Das trockene Silbernitrat absorbirt begierig gasförmiges Ammoniak und bildet damit eine weisse, in Wasser lösliche Masse von der Zusammensetzung $AgNO^3 + 3 NH^3$. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgNO^3 + 2 NH^3$ scheidet sich in rhombischen Krystallen aus, wenn man eine mit Ammoniak gesättigte, wässerige Silbernitratlösung verdunsten lässt.

Bezüglich des weiteren Verhaltens des Silbernitrats gegen Agentien vgl. das allgemeine Verhalten löslicher Silberverbindungen S. 958 u. f.

Das Silbernitrat findet ausser zu arzneilichen Zwecken besonders eine Anwendung in der Photographie, in der analytischen Chemie, zum Versilbern, sowie zur Darstellung der meisten Silberpräparate.

Wegen der leichten Reduction, welche das Silbernitrat durch organische Substanzen, namentlich im Lichte, erleidet, bewahre man dasselbe in gut gereinigten, geschwärzten Gefässen, ohne jede Einhüllung mit organischen Stoffen, auf.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche benutzte Silbernitrat sei von vollkommen weisser Farbe. Ein grau oder grauschwarz gefärbtes Präparat werde verworfen. Dasselbe sei ferner vollkommen trocken und erleide, geschützt vor Staub, beim Liegen an der Luft und am Lichte keine Veränderung (vergl. oben).

Die Reinheit des Silbernitrats, sei es im krystallisirten oder im geschmolzenen Zustande, ergiebt sich weiter durch folgende Kennzeichen:

Das salpetersaure Silber löse sich in reinem, destillirtem Wasser im Verhältnisse von 1 : 10 zu einer klaren, farblosen und neutral reagirenden Flüssigkeit vollständig auf. Eine hierbei auftretende Trübung weist auf einen Gehalt an Chlorsilber hin; eine saure Reaction rührt von freier Salpetersäure her; eine alkalische Reaction wird durch Silberoxyd hervorgerufen.

In 5 Thln. Salmiakgeist löse sich das Silbernitrat klar und farblos auf. Eine Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei oder Wismuth hin; eine Blaufärbung rührt von einem Gehalte an Kupfer her.

In 25 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. sei das Silbernitrat vollständig löslich: Kaliumnitrat.

Die im Verhältnisse von 1 : 10 bereitete, wässerige Auflösung des Silbernitrats werde durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure vom Silber befreit und alsdann filtrirt. Die so erzielte Flüssigkeit hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand: Kaliumnitrat etc. —, noch werde sie durch Schwefelwasserstoff oder durch Zusatz von Schwefelammonium irgendwie verändert: fremde Metalle.

Um das Silbernitrat auf Silbernitrit zu prüfen, eine Verunreinigung, welche namentlich die Anwendung zu photographischen Zwecken oft beeinträchtigt, scheide man aus der verdünnten, wässerigen Lösung desselben (1 : 50) das Silber mittelst Salzsäure aus, filtrire das abgeschiedene Chlorsilber schnell ab und prüfe das Filtrat mit Jodkaliumstärkekleister (s. S. 300). Ein beträchtlicher Gehalt des Silbernitrats an Silbernitrit macht sich schon bemerkbar durch die leichte Reduction, welche das Präparat am Lichte erleidet und durch die unvollständige Löslichkeit desselben in Wasser.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.
Liquor Argenti nitrici volumetricus.

Unter obigen Bezeichnungen dient zu maassanalytischen Zwecken eine wässerige Lösung von 17 g reinsten, geschmolzenen Silbernitrats zu 1000 ccm. Dieselbe werde geschützt vor Licht und Staub aufbewahrt.

Die Einstellung, bezüglich die Controle dieser Silberlösung geschieht gegen Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung, bereitet durch Lösen von 5,85 g chemisch-reinen', zuvor bei 100⁰ getrockneten Chlornatriums zu 1000 ccm. 10 ccm dieser Lösung müssen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, 10 ccm der Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zum Eintritt einer schwachen Rothfärbung (vergl. S. 138) verbrauchen:

$AgNO^3$	+	$NaCl$	=	$AgCl$	+	$NaNO^3$
170		58,5				
17,0		5,85				
0,017 = 1 ccm		0,00585 = 1 ccm.				

Argentum nitricum cum kalio nitrico.

Um dem in Stangen gegossenen Silbernitrat eine grössere Festigkeit zu verleihen und dasselbe hierdurch für chirurgische Zwecke brauchbarer zu machen, schmilzt man es mit etwas Kaliumnitrat zusammen. Ein Zusatz von 3 bis 5 Proc. Salpeter erfüllt diesen Zweck vollständig.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* lässt hierzu ein Gemisch aus 1 Thl. Silbernitrat und 2 Thln. Kaliumnitrat zur Anwendung bringen. Beide Salze sind zunächst innig zu mischen, alsdann zu schmelzen und die geschmolzene Masse schliesslich schnell in Stangen auszugiessen.

Das Präparat enthält meist kleinere oder grössere Mengen von Kaliumnitrit, je nachdem das Gemisch kürzere oder längere Zeit geschmolzen wurde.

Die Bestimmung des Silbergehaltes in dem *Argentum nitricum cum kalio nitrico* kann auf gewichtsanalytischem (s. S. 959) und auf maassanalytischem Wege zur Ausführung gebracht werden.

100 Thle. des nach obigen Mengenverhältnissen bereiteten Präparates müssen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nahezu 28 Thle. Chlorsilber: $AgCl$, liefern.

Behufs maassanalytischer Bestimmung löse man etwa 1 g des Präparats (genau gewogen) in 10 ccm Wasser, füge einen Ueberschuss von Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung (5,85 g $NaCl$ zu 1000 ccm) zu und titrire den Ueberschuss hieran, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung (vergl. S. 170), mit Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zurück. Aus der Differenz lässt sich leicht die Menge $AgNO^3$ berechnen, da 1 ccm Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung = 0,00585 g $NaCl$, 0,017 g $AgNO^3$ entspricht (s. oben).

Angenommen, es sei 1 g *Argentum nitricum c. kalio nitrico* angewendet, zur Lösung desselben seien 20 ccm Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung zugefügt

und zur Rücktitration des Ueberschusses 0,5 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung verbraucht, so würden zur Ausfällung des vorhanden gewesenen Silbernitrats 20 — 0,5 = 19,5 ccm Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung erforderlich gewesen sein. Da 1 ccm letzterer Lösung = 0,017 g $AgNO^3$ ist, so enthielt 1 g des untersuchten Präparats 19,5 × 0,017 = 0,3315 g $AgNO^3$ oder 33,15 Proc. $AgNO^3$.

Silberphosphat, *Argentum phosphoricum:* Ag^3PO^4, entsteht als ein gelber, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag, wenn man zu der Lösung von Dreibasisch- oder von Zweibasisch-Natriumphosphat Silbernitratlösung setzt. In wässeriger Phosphorsäure ist das gelbe Silberphosphat löslich. Die Lösung enthält das Salz: Ag^2HPO^4.

Silberarsenit: Ag^3AsO^3, entsteht als ein gelber, Silberarsenat: Ag^3AsO^4 als ein rothbrauner Niederschlag, wenn man Silbernitratlösung mit arsenigsaurem, bezüglich arsensaurem Alkali versetzt. In Ammoniak und in Salpetersäure sind beide Niederschläge leicht löslich (vgl. S. 342 und 354).

Silberborat scheidet sich als weisser Niederschlag aus beim Zusammenbringen von concentrirter Boraxlösung mit Silbernitratlösung. Verdünnte Boraxlösung ruft nur einen gelbbraunen Niederschlag von Silberoxyd hervor.

Silbercarbonat, *Argentum carbonicum*, Ag^2CO^3, bildet ein blassgelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches Pulver, welches sich am Lichte schwärzt und bei 200° schon in Silberoxyd und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Dasselbe wird erhalten durch Zusatz von Natriumcarbonat zu Silbernitratlösung bis zur schwach alkalischen Reaction und Auswaschen des dadurch entstandenen Niederschlages.

Silberchromat: Ag^2CrO^4, scheidet sich als rother, in Ammoniak und erwärmter Salpetersäure löslicher Niederschlag aus beim Vermischen von Kaliumchromatlösung mit Silbernitratlösung (vgl. S. 799). Aus der heiss bereiteten Lösung des Silberchromats in Ammoniak scheiden sich beim Erkalten gelbe, durchsichtige Krystalle von Silberchromatammoniak: $Ag^2CrO^4 + 4NH^3$ aus. Setzt man zu schwach angesäuerter Silbernitratlösung Kaliumdichromatlösung, so scheidet sich Silberdichromat: $Ag^2Cr^2O^7$, als dunkelrothes, krystallinisches Pulver aus. Durch Kochen mit Wasser und durch Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung resultirt Silberchromat in grünglänzenden Kryställchen, welche zerrieben, ein rothes Pulver liefern.

Silberpermanganat: $Ag^2Mn^2O^8$, wird in grossen, in Wasser schwer löslichen (bei 15° C. 1 : 190) Krystallen erhalten, wenn man eine erwärmte Lösung äquivalenter Mengen von Kaliumpermanganat und Silbernitrat mischt und dann erkalten lässt. Beim Kochen seiner Lösung wird es zersetzt.

Silbermolybdat und Silberwolframat entstehen als gelbweisse Niederschläge beim Zusammenbringen der Alkalimolybdate, bezüglich -wolframate mit Silbernitrat. Die Zusammensetzung derselben entspricht der der angewendeten Molybdate und Wolframate.

Schwefelverbindungen des Silbers.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit dem Schwefel bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung dem Silberoxyde entspricht.

Schwefelsilber: Ag^2S, findet sich im Mineralreiche als Silberglanz oder Glaserz in glänzenden, grauschwarzen oder bleigrauen Krystallen des regulären Systems.

Künstlich wird dasselbe als bleigraue, krystallinische Masse durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel erhalten. Bei der Fällung der löslichen Silbersalze mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium resultirt das Schwefelsilber als ein amorpher, schwarzer Niederschlag.

Das metallische Silber wird durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Luft, ebenfalls in schwarzes Schwefelsilber verwandelt, wogegen es bei Luftabschluss davon nicht verändert wird.

In Wasser, Ammoniak und Schwefelammonium ist das Schwefelsilber unlöslich; heisse Salpetersäure löst es langsam zu salpetersaurem Silber auf.

Das Schwefelsilber vereinigt sich mit anderen Schwefelmetallen zu Verbindungen, die sich zum Theil als wichtige Silbererze im Mineralreiche finden (vergl. S. 950).

Das Schwefelsilber bildet einen Bestandtheil des Tula- oder Niellosilbers (vergl. S. 963). Die niellirten Silberwaaren zeigen schwarze Zeichnungen auf weissem Grunde, erstere werden in das Silber eingravirt und dann mit dem Niello angefüllt.

Gold, Au.

Atomgewicht 196,2[1]), ein- und dreiwerthig.

Geschichtliches. Das Gold — *Aurum* — ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Wegen seiner Seltenheit, seiner schön gelben Farbe und seiner Beständigkeit an der Luft fand das Gold schon frühzeitig Verwendung zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Geräthen, Münzen etc.

Im Mittelalter wurde die künstliche Darstellung des Goldes vergeblich von den Alchemisten angestrebt. Letztere bezeichneten dasselbe als *Sol*, indem sie dieses gelbe, glänzende Metall der Sonne widmeten.

Vorkommen. Das Gold kommt in der Natur in grosser Verbreitung vor, aber nirgends findet es sich in grösseren Massen angehäuft.

Gewöhnlich kommt das Gold im gediegenen Zustande vor, selten findet es sich in Verbindung mit Tellur und in Verbindung mit Quecksilber. Tellurverbindungen des Goldes sind enthalten in dem Schrifterz (Gold, Silber, Tellur), in dem Calaverit (Gold, Tellur), in dem Blättererz (Gold, Blei, Tellur, Schwefel), in dem Weisstellur (Gold, Silber, Blei, Tellur) etc. Eine Verbindung des Quecksilbers mit Gold findet sich in dem ebenfalls natürlich vorkommenden Goldamalgam.

Das im Mineralreiche vorkommende gediegene Gold ist nie rein, sondern stets mehr oder minder legirt mit Silber. Häufig enthält dasselbe auch kleine Mengen von Kupfer und Eisen, zuweilen auch Platin, Palladium, Rhodium und andere Platinmetalle. Natürlich vorkommendes

---

[1]) Nach G. Krüss ist das Atomgewicht des Goldes 196,64 (O = 15,96) oder 197,13 (O = 16).

Gold, welches mehr als 36 Procent Silber enthält, wird als Electrum bezeichnet.

Das gediegene Gold findet sich theils auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, d. h. auf Gängen, Lagern oder eingesprengt im Gestein, wie z. B. im Quarz, im Grünstein, im Glimmerschiefer, im Gneiss etc. — Berggold —, theils auf secundärer Lagerstätte, d. h. in den Ablagerungen, welche sich aus den zertrümmerten Gesteinsmassen im Laufe der Zeit gebildet haben. Secundär ist auch das Vorkommen des Goldes in einzelnen Alluvialschichten, im Goldseifengebirge und in anderen jüngeren Formationen, sowie das in dem Sande der meisten Flüsse — Waschgold.

Das gediegene Gold findet sich in Schuppen, in Blättern, in haar-, draht-, baum- oder moosförmigen Massen, oder in kleineren oder grösseren Körnern von mehr oder minder krystallinischer Beschaffenheit. Zuweilen findet es sich auch eingesprengt in Gestalt mikroskopischer Theilchen, selten jedoch kommt es in grösseren Klumpen oder in schweren, zusammenhängenden Massen vor.

In vielen Schwefelmetallen, z. B. im Schwefelkies, im Kupferkies, im Bleiglanz, in der Zinkblende, im Arsenkies, in den meisten Silbererzen etc. kommen ebenfalls kleine Mengen von Gold vor. Auch im Meerwasser sind Spuren von Gold nachgewiesen worden.

Die goldreichsten Länder Europas sind Ungarn und Siebenbürgen. Ungleich grössere Mengen Goldes als in Europa werden im Ural, in Sibirien, in Ostindien, in Abessinien, in Südafrika, in Californien, in Mexico, in Neu-Schottland, in Venezuela, in Brasilien, auf Neu-Seeland und in Australien gewonnen.

Gewinnung. Die grösste Menge des circulirenden Goldes wird aus dem goldhaltigen Sande oder der goldhaltigen Erde auf mechanischem Wege gewonnen. Das zu diesem Zwecke angewendete Verfahren besteht in einem Schlämmprocesse, bei welchem die goldhaltigen Materialien mit Wasser derartig behandelt werden, dass die specifisch leichteren Theile, wie Sand und Erde, weggespült werden, das specifisch schwerere Gold dagegen zurückbleibt.

Das auf diese Weise gewonnene Gold ist nicht rein, sondern enthält ausser Silber noch kleinere oder grössere Beimengungen von Sand, Magneteisen, Titaneisen, zuweilen auch von Platin und von Osmium-Iridium. Um das Waschgold zu reinigen, schmilzt man es in Tiegeln mit Borax oder mit anderen Flussmitteln zusammen, und führt so die unedlen Metalle und den Sand in die Schlacke über, während die edlen Metalle sich mit dem Golde legiren. An Stelle dieses Reinigungsverfahrens, welches stets ein platinhaltiges Gold liefert, behandelt man häufig das Waschgold mit Quecksilber und unterwirft das hierbei resultirende silberhaltige, aber platinfreie Amalgam der Destillation, oder man zieht das Gold mit Königswasser aus, und scheidet es aus dieser Lösung mittelst Eisenvitriol ab (vgl. unten).

Um das Gold aus goldhaltigen Gesteinen, in welche es eingesprengt oder eingewachsen ist, zu gewinnen, führt man das Gestein zunächst in ein feines Pulver über und unterwirft entweder letzteres ebenfalls einem Schlämmprocesse, oder man extrahirt daraus das Gold mittelst Quecksilber. Das in letzterem Falle erhaltene Goldamalgam wird durch Auspressen von überschüssigem Quecksilber befreit und alsdann in eisernen Retorten der Destillation unterworfen.

Das hierbei zurückbleibende Gold wird hierauf geschmolzen und in Formen gegossen.

Aus goldhaltigen Eisenkiesen und aus anderen goldarmen Mineralien gewinnt man das Gold, nach dem Rösten, durch Ausziehen mit Chlorwasser. Hierin löst sich das Gold als Goldchlorid auf und kann dann aus dieser Lösung durch Eisenvitriol abgeschieden werden. In einer ähnlichen Weise hat man auch versucht, die Rückstände der Arsenfabrikation (Abbrände des Arsenkieses) auf Gold zu verarbeiten.

Wie bereits oben erwähnt, ist das gediegene Gold stets silberhaltig, umgekehrt enthält das aus den Silbererzen gewonnene Silber meist kleine Mengen von Gold. Man pflegt daher sowohl das Gold, als auch das Silber einer weiteren Scheidung zu unterwerfen, um aus ersterem das Silber, aus letzterem das Gold abzuscheiden. Zu diesem Zwecke behandelt man das goldhaltige Silber mit concentrirter Salpetersäure oder mit siedender concentrirter Schwefelsäure. Hierbei bleibt das Gold ungelöst, dagegen geht das Silber und die überwiegende Mehrzahl der sonst noch beigemengten Metalle in Lösung.

Die Scheidung mittelst Salpetersäure bezeichnet man als Quartation oder als Quartscheidung, weil man früher annahm, es müsse zur vollständigen Scheidung der Silbergehalt der Legirung mindestens das Dreifache des Goldgehaltes betragen. Es genügt jedoch schon die doppelte Menge Silber, um bei Anwendung einer Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,320 und bei hinreichendem Kochen eine vollständige Scheidung des Goldes vom Silber herbeizuführen.

Um die Goldscheidung mittelst Schwefelsäure — durch Affinirung oder den Affinirungsprocess — auszuführen, ist es erforderlich, dass der Goldgehalt der zu scheidenden Legirung 25 Proc. und der Kupfergehalt 10 Proc. nicht übersteigt. Silberarme und kupferreiche Legirungen müssen deshalb erst mit der erforderlichen Menge Silbers zusammen geschmolzen werden, ehe sie durch Affinirung geschieden werden können. Zur Scheidung kocht man die granulirte Legirung in Gefässen von Gusseisen oder von Porcellan mit concentrirter Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,840 so lange, bis die Lösung des Kupfers und Silbers in Gestalt von Sulfaten vollendet ist. Nachdem das ungelöste Gold sich bei ruhigem Stehen aus der etwas verdünnten, heissen Lösung abgesetzt hat, zieht man die darüberstehende klare Flüssigkeit ab, kocht das ausgeschiedene Gold nochmals mit Schwefelsäure aus, um es schliesslich nach dem Auswaschen und Trocknen durch Schmelzen mit saurem Natriumsulfat weiter zu reinigen.

Das auf diese Weise gewonnene Gold enthält meist noch $^2/_{1000}$ bis $^3/_{1000}$ an fremden Metallen (Silber und Platin). Um das Gold auch hiervon zu befreien, löst man dasselbe in Königswasser, fällt es aus dieser Lösung durch Eisenchlorür, und schmilzt das hierdurch ausgeschiedene Gold schliesslich mit etwas Borax und Salpeter (siehen unten).

Um aus dem Silbersulfat, welches bei der Affinirung neben Kupfersulfat in grossen Mengen erhalten wird, wieder metallisches Silber zu gewinnen, lässt man die Silbersulfatlösung unter Zusatz von etwas Wasser auskrystallisiren, und reducirt alsdann die ausgeschiedenen Krystalle von Silbersulfat mittelst metallischen Eisens. Zu diesem Behufe werden die Krystalle mit Wasser angerührt und der Masse alsdann allmälig Eisen zugesetzt, so dass alles Silber gefällt wird, das noch beigemengte Kupfer aber in Lösung bleibt. Die in dem Eisen enthaltenen Verunreinigungen gehen beim Schmelzen des derartig reducirten Silbers in die Schlacke über.

Ist das zu scheidende Gold sehr arm an Silber, so kann das Gold auch durch Behandeln mit Königswasser in Lösung gebracht und aus dieser Lösung

dann durch Eisenchlorür metallisch abgeschieden werden. Bei dieser Scheidungsmethode bleibt das Silber als Chlorsilber ungelöst.

Um reines Gold, behufs Darstellung von Goldpräparaten, aus kupferhaltigem Golde (Münzen, Schmuckgegenständen etc.) zu gewinnen, löse man 1 Thl. desselben, bei mässiger Wärme in 4 Thln. Königswasser (aus 3 Thln. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl und 1 Thl. reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 bereitet) auf und dampfe die auf diese Weise erzielte Lösung von Goldchlorid zur Verjagung des Säureüberschusses im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ein. Der Rückstand werde alsdann in der 20 fachen Menge Wasser gelöst, die gelbe Lösung von dem etwa ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und hierauf mit einem Ueberschuss von salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung versetzt (10 bis 12 Thle. *Liquor ferri chlorati* vom specif. Gewicht 1,226 bis 1,230, 5 bis 6 Thle. reine Salzsäure, 20 Thle. Wasser):

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl^3} + \underset{\text{Eisenchlorür}}{6\,FeCl^2} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{3\,Fe^2Cl^6}$$

Das Eisenchlorür wird hierbei in Eisenchlorid verwandelt, welches mit dem vorhandenen Kupfer, Blei etc. in Lösung bleibt, während das Gold sich metallisch in Gestalt eines braunen Pulvers abscheidet. Findet bei mässiger Erwärmung keine Vermehrung des braunen Goldniederschlages statt, so lasse man denselben absetzen, wasche ihn alsdann wiederholt durch Decantiren aus und erhitze ihn schliesslich einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, um Spuren von Chlorblei, welche etwa mit dem Golde gefällt sein könnten, zu entfernen. Nach dem sorgfältigen Auswaschen werde das fein vertheilte Gold getrocknet.

Ist das zu verarbeitende Gold frei von Blei, so kann die Abscheidung desselben aus der in obiger Weise bereiteten Lösung von Goldchlorid auch mittelst Eisenvitriol oder durch Kochen mit Oxalsäurelösung bewirkt werden:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl^3} + \underset{\text{Eisenoxydulsulfat}}{6\,FeSO^4} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Eisenoxydsulfat}}{2\,[Fe^2(SO^4)^3]} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6}$$

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl^3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{3\,C^2H^2O^4} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{6\,CO^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl}$$

Um das nach der einen oder anderen Methode abgeschiedene fein vertheilte Gold in zusammenhängenden Zustand überzuführen, schmelze man dasselbe in einem unglasirten Porcellantiegel oder in einem Chamottetiegel, unter Zusatz von 5 Proc. entwässertem Borax und ½ Proc. Salpeter.

Eigenschaften. Das Gold ist im compacten Zustande ein charakteristisch gelbes Metall von ausgezeichnetem Glanze und einem hohen Grade von Politurfähigkeit. Im fein vertheilten Zustande bildet das Gold ein braunes Pulver.

Das natürlich vorkommende Gold findet sich zuweilen in kleinen, würfelförmigen oder octaëdrischen Krystallen des regulären Systems, welche oft zu haar- oder moosförmigen Gebilden zusammengefügt sind. In der gleichen Krystallform wird das Gold erhalten durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Metalles, oder durch Fällung einer concentrirten Goldchloridlösung mittelst Eisenvitriol oder mittelst Oxalsäure.

Das specif. Gewicht des Goldes schwankt, je nach Bearbeitung desselben, zwischen 19,26 und 19,55. Bei etwa 1240° (nach Violle bei 1035°) schmilzt das Gold zu einer blau-grünen Flüssigkeit. Erst bei den intensivsten Hitzegraden, z. B. beim Entladen einer starken elek-

trischen Batterie durch feinen Golddraht, ebenso im Knallgasgebläse, findet eine Verflüchtigung desselben statt.

Das Gold ist ein ziemlich weiches Metall, weicher noch als das Silber. Trotzdem besitzt es eine bedeutende Festigkeit. Von allen Metallen hat das Gold die grösste Dehnbarkeit, vermöge derer es sich zu den dünnsten Blättchen (von weniger als 0,0001 mm Dicke) ausschlagen (Blattgold) und zu den feinsten Drähten (2000 m = 1 g) ausziehen lässt. Das Blattgold lässt das Licht mit blaugrüner Farbe durch.

Das Gold wird bei keiner Temperatur von Luft, von Sauerstoff und von Wasser angegriffen. Auch von Salzsäure, von Salpetersäure, von Schwefelsäure, sowie von allen einfachen Säuren, mit Ausnahme der Selensäure, wird das Gold nicht verändert, dagegen wird es von Königswasser und von Gemischen, welche freies Chlor entwickeln, leicht gelöst. Von freiem Brom wird das Gold mit gleicher Heftigkeit wie von freiem Chlor angegriffen. Weniger heftig wirkt das Jod darauf ein. Schmelzende Aetzalkalien und schmelzender Salpeter greifen das Gold ebenfalls an.

In seinen Verbindungen tritt das Gold ein- und dreiwerthig auf. Als einwerthiges Element fungirt es in den Oxydul- oder Auroverbindungen, als dreiwerthiges in den Oxyd- oder Auriverbindungen. Die Auroverbindungen enthalten vielleicht 2 Atome des dreiwerthigen Goldes, die durch je zwei Affinitätseinheiten zusammengehalten werden, so dass der Atomcomplex Au^2 zweiwerthig fungirt:

```
Au—Cl              /Cl
 ||             Au<—Cl
Au—Cl              \Cl
Goldchlorür      Goldchlorid
```

Die Verbindungen des Goldes sind der Mehrzahl nach gelb oder braun gefärbt. Die in Wasser löslichen Goldsalze besitzen meist einen bitteren, widrig-metallischen Geschmack. Sie wirken sämmtlich als Gifte. Viele der Goldverbindungen erleiden schon durch die Einwirkung des Lichtes, unter Abscheidung von Metall, eine Zersetzung.

Auf der Haut, auf Leinwand, Wolle und anderen organischen Substanzen verursachen die löslichen Goldverbindungen, namentlich im Lichte, eine Rothfärbung — Goldflecke — (siehe unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff).

Derartige Goldflecke verschwinden nicht bei der Behandlung mit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure. Chlorwasser und eine concentrirte Lösung von Cyankalium entfernt dieselbe allmälig.

Um derartige Flecken weiter als solche zu charakterisiren, schneide man dieselben aus, behandle sie mit erwärmtem Königswasser und verdampfe die so erzielte Lösung, nach der Filtration, im Wasserbade zur Trockne. Nach dem Aufweichen mit wenig Wasser werde alsdann der Verdampfungsrückstand mit zinnchloridhaltiger Zinnchlorürlösung auf Gold geprüft (s. unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff).

Erkennung. Alle Goldverbindungen liefern beim Schmelzen mit Soda oder mit Borax auf der Kohle gelbe ductile Flitter von metallischem

Golde, welche nach dem Lösen in Königswasser das unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff angegebene Verhalten gegen Reagentien zeigen.

Um ächtes Gold oder eine ächte Vergoldung von goldähnlichen Metallen zu unterscheiden, betupfe man den fraglichen Gegenstand mit einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid oder von Silbernitrat. Aechtes Gold erleidet weder durch die eine, noch durch die andere Lösung eine Veränderung, wogegen Goldimitationen durch Kupferchloridlösung schwarz, durch Silbernitratlösung grau gefärbt werden.

Um zu unterscheiden, ob eine Münze oder ein Schmuckgegenstand aus massivem Golde besteht, oder ob derselbe nur vergoldet ist, bestimme man das specif. Gewicht des fraglichen Objectes, wie S. 11 und 12 beschrieben ist. Das specif. Gewicht des zu Münzen verarbeiteten Goldes schwankt zwischen 18,0 und 19,0. Das specif. Gewicht der Goldlegirungen, welche zu Schmuckgegenständen und Geräthen verarbeitet werden, nähert sich dem des Münzgoldes um so mehr, je reicher dieselben an Gold sind.

Die quantitative Bestimmung des Goldes geschieht in Gestalt von Metall, welches man zu diesem Zwecke aus den betreffenden Lösungen mittels Eisenchlorür, Eisenvitriol oder Oxalsäure abscheidet.

Anwendung. Das reine Gold findet im compacten Zustande Verwendung zur Herstellung von Blattgold, von Golddraht, von Goldsalzen, sowie bei der galvanischen Vergoldung. Im fein vertheilten Zustande (durch Fällung einer kalten, verdünnten Goldchloridlösung mit Eisenvitriol bereitet) wird dasselbe benutzt zum Decoriren von Thonwaaren und zum Vergolden, besonders von Glas und Porcellan. Auch als Arzneimittel hat das fein vertheilte Gold zeitweilig, unter dem Namen *Aurum praecipitatum s. divisum*, eine Anwendung gefunden.

Bei weitem ausgedehnter, als die Verwendung des reinen Goldes ist die des legirten Metalles. Das reine Gold wird wegen seiner Weichheit nicht verarbeitet, da es sich beim Gebrauche zu leicht abnutzen würde. Das zur Herstellung von Münzen, Geräthen und Schmuckgegenständen benutzte Gold wird deshalb stets mit Kupfer oder mit Silber, oder mit beiden Metallen zugleich, legirt. Hierdurch erlangt das Metall eine grössere Härte, wird leichter schmelzbar und ist in Folge dessen leichter zu bearbeiten.

Ein Zusatz von Kupfer verleiht dem Golde eine röthliche Farbe, man bezeichnet daher eine derartige Legirung als rothe Karatirung. Die Legirungen des Goldes mit Silber besitzen eine hellere Farbe als das reine Gold; sie werden weisse Karatirung genannt. Die gemischte Karatirung enthält Gold, Kupfer und Silber; je nach dem Verhältniss der Bestandtheile besitzt sie eine mehr gelbe, röthliche oder weissliche Farbe.

Der Gehalt der Legirungen an reinem Golde — Feingehalt — wurde früher und zum Theil auch jetzt noch, nach Karat und Grän bestimmt, indem man 1 Mark = $\frac{1}{2}$ Pfund in 24 Karat und den Karat in 12 Grän eintheilte. Unter 14karätigem Golde versteht man daher ein solches, welches auf 14 Karat Gold 10 Karat Kupfer oder Silber enthält. Gegenwärtig wird der Feingehalt des Goldes, ähnlich wie der des Silbers, in Tausendsteln angegeben.

Der Feingehalt der Goldlegirungen ist ebenso wie der des Silbers in den verschiedenen Ländern gesetzlich normirt. Zu Schmuckgegenständen wird in Deutschland meist ein 14karätiges Gold verarbeitet, entsprechend einem Feingehalte von 0,583. Von den Goldmünzen sind die Ducaten am goldreichsten. Die holländischen Ducaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grän oder von 0,9895, die österreichischen von 23 Karat 6,5 Grän oder von 0,9809. Beide Münzsorten bestehen nur aus Gold und Silber, während andere Goldmünzen zugleich Kupfer enthalten.

Die deutschen, österreichischen und amerikanischen Goldmünzen, sowie die des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Schweiz, Spanien, Portugal) enthalten einen Feingehalt von 21 Karat $7^1/_5$ Grän oder von 0,900. Die englischen Goldmünzen dagegen sind 22karätig oder ihr Feingehalt beträgt 0,9166.

Rothkarätige Schmuckgegenstände überzieht man häufig mit einer dünnen Schicht reinen Goldes, indem man sie schwach galvanisch vergoldet, oder indem man sie mit einer Lösung von Salpeter und Kochsalz in verdünnter Salzsäure kocht.

Um den Feingehalt einer Goldlegirung annähernd zu bestimmen, bedienen sich die Goldarbeiter des Probirsteines und der Probirnadeln. Zu diesem Zwecke macht man mit dem zu prüfenden Objecte einen Strich auf dem Probirsteine (Basalt, Kieselschiefer) und ebenso mit den Probirnadeln, welche aus Goldlegirungen von bekanntem Feingehalte gefertigt sind. Aus der Aehnlichkeit der Farbe der Striche und aus dem Verschwinden oder Unveränderlichbleiben derselben beim Betupfen mit verdünntem Königswasser (Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,34, die mit 2 Proc. Salzsäure versetzt ist) zieht man einen Schluss auf den Goldgehalt der Legirung.

Genauer geschieht die Bestimmung des Feingehaltes durch Cupellation (siehe S. 963), oder durch Lösen der Legirung in Königswasser, Abscheiden des Goldes durch Eisenchlorür und Wägen des ausgeschiedenen Goldes nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen (vergl. S. 984).

Die Cupellation des legirten Goldes geschieht in der Weise, dass man eine genau gewogene Menge desselben mit reinem Blei und so viel Silber versetzt, dass die Menge des letzteren ungefähr dreimal so viel beträgt als die des wahrscheinlich vorhandenen Goldes. Nach der Oxydation des Bleies resultirt auf diese Weise eine Silbergoldlegirung, welche nach dem Auswalzen zu einem dünnen Bleche mit Salpetersäure gekocht wird, um schliesslich das hierbei ungelöst bleibende Gold, nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen, zur Wägung zu bringen.

Vergoldung.

Die Methoden, deren man sich bedient, um unedle Metalle mit einer dünnen Schicht reinen Goldes zu überziehen, sind ähnlich denen der Versilberung. Die Vergoldung geschieht:

a) Durch Auftragen von Blattgold (Goldplattirung), entsprechend der Silberplattirung (s. S. 963).

b) Durch Feuervergoldung, indem man die zu vergoldenden, gut gereinigten Gegenstände mit Goldamalgam einreibt, und alsdann das Quecksilber durch Erhitzen verflüchtigt.

c) Auf nassem Wege. Die zu vergoldenden Gegenstände werden in verdünnte Goldchloridlösung eingetaucht oder mit einer verdünnten Lösung von Goldchlorid und Natriumcarbonat gekocht.

Zur Vergoldung von Stahl und Eisen dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, welche auf das Metall aufgestrichen wird. Auch kann man derartige Gegenstände zunächst durch Eintauchen in Kupfersulfatlösung verkupfern und sie alsdann vergolden.

d) Galvanische Vergoldung. Die älteren Methoden der Vergoldung sind fast vollständig durch die galvanische Vergoldung verdrängt worden. Dieselbe gelangt in einer ähnlichen Weise zur Ausführung, wie die galvanische Versilberung (s. S. 964). Als Vergoldungsflüssigkeit dient eine Lösung von Cyangold-Cyankalium (10 g Goldchlorid-Chlorwasserstoff, 100 g Cyankalium, 1000 g destillirtes Wasser), als positiver Pol findet eine Goldplatte Verwendung.

Gegenstände aus Kupfer oder Messing lassen sich in gut gereinigtem Zustande auch durch einfaches Eintauchen in eine kochende Lösung von Cyangold-Cyankalium vergolden. Gegenstände aus Silber müssen zu diesem Zwecke vor dem Eintauchen noch mit einem Zink- oder Kupferdrahte in Berührung gebracht werden.

Zur Vergoldung von Glas bedient man sich einer mit Natronlauge versetzten Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, welche man in das zu vergoldende Glasgefäss giesst, nachdem sie unmittelbar vorher mit einer reducirenden Mischung aus Traubenzucker, Wasser, Alkohol und Aldehyd, oder aus Alkohol und Aldehyd allein, gemischt ist.

Zur Vergoldung von Porcellan wird entweder gefälltes Gold oder fein vertheiltes Blattgold mit einem Flussmittel auf die zu vergoldenden Stellen aufgetragen und dies alsdann in einer Muffel eingebrannt; oder man verwendet eine Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff, Schwefelgold oder Knallgold in Schwefelbalsam und brennt diese in die zu vergoldenden Gegenstände ein.

Blattgold.

Syn.: *Aurum foliatum.*

Zur Darstellung der zarten Goldblättchen, welche zum Vergolden von Bilderrahmen, von Buchbinderarbeiten, sowie bisweilen auch arzneilich verwendet werden, giesst man reines Gold zunächst in Stangen (Zaine), schlägt diese zu Platten aus und verwandelt letztere alsdann durch Walzen in dünne Bleche. Die Bleche werden hierauf zunächst durch Ausschlagen zwischen Pergamentblättern, schliesslich zwischen Goldschlägerhäutchen (der äusseren feinen Haut vom Blinddarme des Rindes) in jene zarten Blättchen verwandelt. Die fertigen Goldblättchen pflegen gewöhnlich in kleinen Büchern aus glattem Papier, welches mit etwas Bolus bestrichen ist, zum Versand zu kommen. Das ächte Blattgold besteht aus nahezu chemisch reinem Golde (das unächte Blattgold besteht aus einer Legirung von Kupfer und Zink).

Die Abfälle von der Fabrikation des ächten Blattgoldes liefern, mit Wasser oder mit verdünntem Honig zerrieben, die ächte Goldbronze, welche nach dem Anrühren mit etwas Gummischleim zum Malen und zur Goldschrift Verwendung findet (Muschelgold).

Prüfung. In Königswasser sei das Blattgold vollständig, oder doch nur mit Zurücklassung einer Spur von Chlorsilber löslich, dagegen werde es beim Erwärmen weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure angegriffen. Die mit dem Blattgolde digerirte Salzsäure oder Salpetersäure werde daher auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder gefärbt: Kupfer —, noch entstehe dadurch ein Niederschlag: Zinn, Blei etc. Ebensowenig bewirke Schwefelammonium in jener ammoniakalischen Flüssigkeit eine Fällung: Zink, Eisen.

Verbindungen des Goldes.

Halogenverbindungen.

Chlor und Brom verbinden sich mit dem Golde in je drei Verhältnissen zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Auh, Auh^2, Auh^3 (h = Cl, Br), dagegen geht das Jod mit dem Golde nur zwei Verbindungen ein, nämlich: AuJ und AuJ^3.

Goldchlorür: AuCl oder Au^2Cl^2 (Goldmonochlorid, Aurochlorür) wird als ein gelbliches Pulver erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Goldchlorid auf 185°. Wasser zerlegt dasselbe in Gold und in Goldchlorid.

Goldchlorid: $AuCl^3$.

Moleculargewicht: 302,7.

(In 100 Thln., Au: 64,82, Cl: 35,18.)

Syn.: *Aurum chloratum*, *Aurum muriaticum*, *Aurum chloratum neutrale*, Goldtrichlorid, Aurichlorid, Chlorgold.

Geschichtliches. Die Löslichkeit des Goldes in Königswasser wurde bereits im 8. Jahrhundert von Geber beobachtet; auf die Krystallisirbarkeit einer derartigen Lösung machte jedoch erst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert aufmerksam.

Gasförmiges Chlor wirkt auf fein vertheiltes Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Bildung von Golddichlorid: $AuCl^2$. Letzteres ist ein dunkelrother, leicht zerreiblicher, hygroskopischer Körper, welcher bei 250°, oder durch heisses Wasser in metallisches Gold und Goldchlorid zerfällt. Dampft man die filtrirte, braunrothe Lösung bis zur Salzhaut ein, so resultiren beim Erkalten dunkel orangefarbene, hygroskopische Krystalle von wasserhaltigem Goldchlorid: $AuCl^3 + 2H^2O$. Beim Erhitzen auf 150° geht das wasserhaltige Goldchlorid in die wasserfreie Verbindung: $AuCl^3$, über, eine dunkelbraune, krystalli-

nische Masse, welche bei 185°, wie bereits erwähnt, in Goldchlorür und Gold zerfällt.

Das wasserfreie Goldchlorid wird ferner erhalten, wenn Blattgold im Chlorstrome auf 300° erhitzt wird. In letzterem Falle sublimirt es in röthlichen Krystallen. Geschmolzenes Gold wird von gasförmigem Chlor nicht angegriffen.

Löst man metallisches Gold in Königswasser auf, so enthält die dabei resultirende Lösung zwar ebenfalls Goldchlorid, jedoch lässt sich letzteres im vollkommen säurefreien Zustande daraus nur schwierig erhalten, da beim Abdampfen die überschüssige Säure sich nicht vollständig verflüchtigt. Beim Verdampfen einer derartigen Goldlösung entsteht zunächst eine Verbindung des Goldchlorids mit Chlorwasserstoff: $AuCl^3 + HCl + 4H^2O$ (s. unten), die erst bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von Salzsäure und Chlor, in ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid zerfällt.

Das unter dem Namen Goldchlorid oder *Aurum chloratum* im Handel befindliche Präparat besteht meist nur aus Goldchlorid-Chlorwasserstoff. Um aus letzterer Verbindung ein nahezu säurefreies Goldchlorid zu bereiten, setze man das Erhitzen der Verbindung im Sandbade, unter stetem Umrühren, so lange fort, bis in Folge einer theilweisen Zersetzung des Goldchlorids in Goldchlorür und Chlor, eine Entwickelung von Chlor beginnt. Hierauf lasse man erkalten, löse die Masse in heissem Wasser auf, filtrire die Lösung und dampfe dieselbe im Wasserbade so weit ein, bis eine herausgenommene Probe sofort zu einer festen, rothbraunen Masse erstarrt.

Die erkaltete Masse: $AuCl^3 + 2H^2O$, werde in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Da der Goldchlorid-Chlorwasserstoff gegen Agentien ein gleiches Verhalten zeigt wie das reine, säurefreie Goldchlorid, so pflegt für praktische Zwecke meist nur erstere Verbindung zur Verwendung zu kommen.

Das Goldchlorid verbindet sich mit Chlorwasserstoff, mit vielen Metallchloriden und mit den salzsauren Salzen organischer Basen (siehe zweiten organischen Theil) zu krystallisirbaren Doppelsalzen, welche zum Theil praktische Verwendung gefunden haben.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff: $AuCl^3 + HCl + 4H^2O$.

Moleculargewicht: 411,2.

(In 100 Thln., Au: 47,72, Cl: 34,53, H: 0,24, H^2O: 17,51 oder $AuCl^3$: 73,61, HCl: 8,88, H^2O: 17,51.)

Syn. *Aurum chloratum acidum*, *Aurum chloratum chlorhydricum*, Wasserstoffgoldchlorid, Wasserstoffaurichlorid, Aurichlorwasserstoff.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff, welcher beim Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung entsteht, wird nicht selten

mit dem reinen Goldchlorid verwechselt und deshalb häufig, sowohl in fester Gestalt, als auch in wässeriger Lösung, irrthümlicher Weise als Goldchlorid oder als *Aurum chloratum* bezeichnet (vergl. oben).

Darstellung. 10 Thle. reines, metallisches Gold werden bei mässiger Wärme in einem Kolben in 44 Thln. Königswasser (bestehend aus 11 Thln. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3, 33 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl) gelöst, die Lösung filtrirt und im Wasserbade unter Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Alsdann werde die Lösung in einer durch frisch gebrannten Aetzkalk getrockneten Atmosphäre (unter einer Glasglocke) der Krystallisation überlassen. Letztere vollzieht sich sehr schnell, und erstarrt die gesammte Lösung meist schon nach kurzer Zeit zu einer festen krystallinischen Masse. Die erstarrte Masse werde darauf zerrieben und über Aetzkalk noch so lange getrocknet, bis sie ein trockenes Pulver von hellgelber Farbe bildet.

Beim langsamen Erkalten der bis zur beginnenden Salzhaut eingedampften Lösung über Aetzkalk bilden sich grosse, gelbe, tafelförmige Krystalle von der gleichen Zusammensetzung.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff wird ebenfalls gebildet, wenn man die rothgelbe Lösung des reinen Goldchlorids mit Salzsäure versetzt. Die Lösung nimmt in Folge dessen eine rein gelbe Farbe an.

Eigenschaften. Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff bildet nach obiger Bereitungsweise eine röthlich-gelbe, krystallinische Masse, oder hellgelbe, tafelförmige Krystalle, welche beide in ihrer Zusammensetzung der Formel: $AuCl^3 + HCl + 4H^2O$, entsprechen. Wird das Eindampfen der Lösung des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs so lange fortgesetzt, bis ein herausgenommener Tropfen sofort zu einer rothbraunen Masse erstarrt, so enthält das auf diese Weise erzielte Präparat einen geringeren Wassergehalt. Auch an trockener Luft giebt der krystallisirte Goldchlorid-Chlorwasserstoff leicht Wasser ab: $AuCl^3 + HCl + 3H^2O$.

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Goldchlorid-Chlorwasserstoff leicht löslich. Die Lösung besitzt gelbe Farbe und herben, bitteren, metallischen Geschmack. Dieselbe ist giftig und färbt die Haut, die Nägel und andere organische Stoffe am Lichte purpurroth. An der Luft zerfliesst der Goldchlorid-Chlorwasserstoff. Durch Holzkohle wird aus der wässerigen Lösung desselben alles Gold als solches abgeschieden.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz und erleidet allmälig eine Zersetzung, indem Salzsäure und Chlor entweichen und ein Gemenge aus Goldchlorür und Goldchlorid zurückbleibt.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff findet eine Anwendung in der Photographie, zur Herstellung von Vergoldungsflüssigkeiten, sowie als Reagens auf Alkaloide (s. zweiten organ. Theil). Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde in wohlverschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Goldchlorids und des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs ergiebt sich durch die trockene Beschaffenheit der Präparate, die vollständige Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether und den richtigen Goldgehalt derselben. Ueber die Bestimmung des letzteren s. unter dem officinellen

Goldchlorid-Chlornatrium. Reines Goldchlorid: $AuCl^3$, enthält 64,82 Proc. Gold, reiner Goldchlorid-Chlorwasserstoff: $AuCl^3 + HCl + 4 H^2O$, 47,72 Proc. Gold (s. oben).

Um sich von der Abwesenheit des Kupfers und anderer fremder Metalle zu überzeugen, scheide man aus einer mit Salzsäure versetzten Probe der Präparate das Gold durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung ab, und prüfe die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelammonium.

Beim Verdunsten und schwachen Glühen hinterlasse die von Gold befreite Lösung keinen Rückstand: Chlornatrium etc.

Die wässerige Lösung des Goldchlorids, sowie die des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs zeigen folgende Reactionen: Schwefelwasserstoff scheidet aus der kalten Lösung alles Gold in Gestalt von schwarzbraunem Schwefelgold ab, unlöslich in Salpetersäure und in farblosem Schwefelammonium, löslich in Königswasser, Cyankalium und in gelbem Schwefelammonium. In heisser Lösung wird das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff zu Metall reducirt.

Schwefelammonium fällt aus Goldchloridlösung braunschwarzes Schwefelgold, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels beim Erwärmen grösstentheils wieder löst, sobald letzteres durch einen Gehalt an Polysulfid gelb gefärbt ist.

Aetzende Alkalien erzeugen einen röthlich-gelben, im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. Gebrannte Magnesia scheidet braunes Goldoxyd-Magnesium (Magnesiumaurat) ab.

Alkalicarbonate bewirken in der Kälte keine Fällung, erst in der Siedehitze findet eine Abscheidung von röthlich-gelbem Goldhydroxyd statt.

Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumcarbonat fällen braungelbes Knallgold: $AuN + NH^3$.

Die meisten unedlen Metalle, ebenso Quecksilber, Silber, Platin und Palladium scheiden aus Goldlösung das Gold theils als braunes Pulver, theils als glänzenden Ueberzug ab. Eine gleiche Abscheidung bewirken reducirende Agentien, wie z. B. Eisenvitriol, Eisenchlorür, Kupferchlorür, Antimonchlorür, arsenige Säure, schweflige Säure, phosphorige Säure, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Stickoxyd etc. Auch viele organische Verbindungen scheiden aus Goldlösung theils metallisches Gold, theils ein rothes Goldoxyd ab.

Oxalsäure ruft beim Erwärmen in stark verdünnter Goldchloridlösung zunächst nur eine blaue Färbung hervor, welche allmälig in einen roth-braunen Niederschlag von metallischem Golde übergeht. Eine gleiche Reaction bewirkt Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung schon in der Kälte. Papier, Leinwand, Seide, Wolle, besonders auch die Haut und verschiedene andere organische Substanzen werden durch Goldlösung, namentlich im Lichte, schön roth gefärbt.

Eine verdünnte, etwas Zinnchlorid enthaltende Auflösung von Zinnchlorür (Zinnchlorürlösung, welche mit etwas Chlorwasser digerirt ist),

ruft auch in den verdünntesten Goldchloridlösungen (1 : 100000) eine purpurrothe bis rothbraune Färbung hervor. In concentrirteren Goldchloridlösungen bewirkt dieses Reagens einen dunkel purpurrothen, bisweilen rothbraunen Niederschlag einer Verbindung, welche als Cassius'scher Goldpurpur oder als Mineralpurpur bezeichnet wird. Dieselbe besteht aus zinnoxydhaltigem, fein vertheiltem Golde.

Zur Darstellung des Zinn-Goldpurpurs löse man nach M. Müller die 9 g SnO^2 äquivalente Menge $SnCl^4$ in 200 ccm Wasser, füge Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zu, sodann 1 g Gold als Goldchlorid-Chlorwasserstoff und etwas Traubenzucker. Nach Verdünnung der Mischung zu 300 ccm erhitze man, bis der brillanteste Farbenton eingetreten ist.

Eine sehr empfindliche Goldreaction ist nach Carnot die folgende: Zu einer schwachsauren, sehr verdünnten Goldchloridlösung füge man einige Tropfen Arsensäurelösung, einige Tropfen Eisenchloridlösung, eine geringe Menge Salzsäure und eine geringe Menge Zinkfeile: Rosa- bis Purpurfärbung. Letztere Färbung soll noch wahrnehmbar sein bei Gegenwart von $^1/_{100}$ mg Gold in 100 g Flüssigkeit. Ersetzt man die Arsensäure durch Phosphorsäure, so tritt Violett- oder Blaufärbung ein.

Jodkalium veranlasst, wenn es zu Goldlösung gesetzt wird, zunächst eine Abscheidung von Jod und gelbem Goldjodür: AuJ; bei weiterem Zusatz von Jodkalium bildet sich grünes Goldjodid: AuJ^3, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridlösung eine smaragd-grüne Färbung; Ferridcyankalium ist ohne Einwirkung.

Cyankalium scheidet aus Goldchloridlösung zunächst einen gelben Niederschlag ab, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit wieder auflöst. Letztere enthält Cyangold-Cyankalium: $Au(CN)^3 + KCN + 1^1/_2 H^2O$, in Lösung.

Schwefelcyankalium veranlasst in überschüssiger Goldchloridlösung zunächst eine gelbe, krystallinische Fällung, welche jedoch beim Umschütteln der Mischung wieder verschwindet. Fügt man zu verdünnter Goldchloridlösung einen Ueberschuss von Schwefelcyankaliumlösung, so entsteht zunächst eine Rothfärbung, welche jedoch schnell in einen gelbrothen Niederschlag von Schwefelcyangold-Schwefelcyankalium: $Au(CNS)^3 + KCNS$, übergeht.

In einer ähnlichen Weise wie mit Chlorwasserstoff, verbindet sich auch das Goldchlorid, wie bereits erwähnt, mit vielen löslichen Chloriden zu krystallisirbaren Doppelverbindungen. Da sich letztere Verbindungen auffassen lassen als Goldchlorid-Chlorwasserstoff, in welchem der Wasserstoff durch die betreffenden Metalle ersetzt ist, so hat man die Chlorwasserstoffverbindungen des Goldchlorids als eine eigenthümliche Säure angesehen und sie als Chlorgoldsalzsäure oder als Aurichlorwasserstoffsäure: $HAuCl^4$, bezeichnet.

Diese Doppelverbindungen des Chlorgoldes entstehen, wenn man reines Goldchlorid oder Goldchlorid-Chlorwasserstoff mit den betreffenden Chloriden in äquivalenten Mengen zusammenbringt, und die Lösung beider Salze zur Krystallisation eindampft.

Das Goldchlorid-Chlorkalium oder Kaliumaurichlorid: $AuCl^3 + KCl$ oder $KAuCl^4$, krystallisirt aus stark saurer Lösung mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in hellgelben, nadelförmigen Krystallen, dagegen aus der neutralen oder schwach sauren Lösung in gelben, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 397,2.

(In 100 Thln., Au: 49,40, Cl: 35,75, Na: 5,79, H^2O: 9,06) oder ($AuCl^3$: 76,21, NaCl: 14,73, H^2O: 9,06.)

Syn.: *Auro-natrium chloratum crystallisatum*, *Auri-natrium chloratum crystallisatum*, *Sal auri Figuier*, krystallisirtes Natriumaurichlorid, krystallisirtes Chlorgold-Chlornatrium, krystallisirtes Chlorgoldnatrium. Figuier'sches Goldsalz.

Geschichtliches. Das Goldchlorid-Chlornatrium ist zuerst von Figuier im reinen, krystallisirten Zustande dargestellt worden.

Darstellung. 65 Thle. reines Gold werden in einem Kolben bei mässiger Wärme in 280 Thln. Königswasser gelöst (bereitet aus 70 Thln. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 und 210 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl), die Lösung filtrirt und im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft:

$$2Au + 8HCl + 2HNO^3 = 2(AuCl^3 + HCl) + 2NO + 4H^2O$$

Gold, Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Goldchlorid-Chlorwasserstoff, Stickoxyd, Wasser

An Stelle des reinen metallischen Goldes können zur Darstellung des Goldchlorids und seiner Verbindungen auch holländische oder österreichische Ducaten, welche kein Kupfer, sondern nur eine kleine Menge Silbers enthalten, zur Anwendung kommen, da letzteres beim Auflösen des Goldes in Königswasser als Chlorsilber ungelöst bleibt.

Der nach dem Verdampfen der Goldlösung verbleibende Rückstand von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde mit einer filtrirten Lösung von 19,3 Thln. reinen Chlornatriums in 60 Thln. Wasser aufgenommen, das Gemisch bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und alsdann zur Krystallisation über Aetzkalk bei Seite gestellt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind nach dem Abtropfen vor Licht geschützt zu trocknen:

$$(AuCl^3 + HCl) + NaCl = (AuCl^3 + NaCl) + HCl$$

Goldchlorid-Chlorwasserstoff, Chlornatrium, Goldchlorid-Chlornatrium, Chlorwasserstoff

Eigenschaften. Das Goldchlorid-Chlornatrium bildet orangegelbe, säulenförmige Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol leicht mit gelber Farbe löslich sind. An der Luft sind die Krystalle beständig, auch vom Lichte werden dieselben nur wenig verändert.

Das Goldchlorid-Chlornatrium besitzt schwach saure Reaction und einen herben, widrig-metallischen Geschmack.

Das Chlorgold-Chlornatrium verliert sein Krystallwasser nur sehr schwierig, es kann daher im Wasserbade erhitzt werden, ohne dass es einen Gewichtsverlust erleidet. Bei Rothgluth erleidet das Salz unter Entwickelung von Chlor eine Zersetzung, jedoch ist ein längeres Erhitzen erforderlich, um alles Chlorgold vollständig zu zerlegen.

Das Goldchlorid-Chlornatrium findet als Goldsalz Anwendung in der Photographie und zum Vergolden, seltener kommt es als Arzneimittel zur Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des krystallisirten Goldchlorid-Chlornatriums ergiebt sich durch die trockene Beschaffenheit, die vollkommene Luftbeständigkeit, die Löslichkeit in absolutem Alkohol und den richtigen Goldgehalt (über dessen Bestimmung s. unten). Letzterer betrage möglichst annähernd 49,40 Proc.

Ueber die Prüfung auf Kupfer etc. s. unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Officinelles Goldchlorid-Chlornatrium *(Pharm. germ. Ed. II)*.

Syn.: *Auro-natrium chloratum officinale, Auri-natrium chloratum officinale, Sal auri de Gozzi*, officinelles Natriumaurichlorid, officinelles Chlorgold-Chlornatrium, officinelles Chlorgoldnatrium, officinelles Goldsalz, Gozzi'sches Goldsalz.

Geschichtliches. Das mit Kochsalz gemischte Goldchlorid-Chlornatrium ist durch Gozzi in den Arzneischatz eingeführt worden.

Das Chlorgold-Chlornatrium, welches die *Pharm. germ. Ed. II* zur arzneilichen Anwendung kommen lässt, ist nicht die reine, im Vorstehenden beschriebene Verbindung, sondern ein Gemenge derselben mit überschüssigem Chlornatrium.

Darstellung. Die aus 65 Thln. reinen Goldes, wie oben beschrieben, bereitete Lösung von Chlorgold-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade unter Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Hierauf füge man der bis zu diesem Punkte eingedampften Masse 100 Thle. fein gepulverten reinen Chlornatriums zu, verreibe dieselbe damit innig und setze alsdann das Erwärmen im Wasserbade noch so lange fort, bis die Masse vollkommen trocken geworden ist und bis aus derselben keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen.

Nach dem Erkalten bringe man das Salz in wohl verschliessbare Gefässe und bewahre dasselbe geschützt vor Licht auf.

65 Thle. reinen Goldes liefern der Theorie nach 100,29 Thle. Goldchlorid: $AuCl^3$; da ferner 65 Thle. Gold zur Bildung von reinem Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, 19,38 Thle. Chlornatrium und 11,93 Thle. Wasser erfordern, so muss die Ausbeute an $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, 131,60 Thle. betragen:

$$\underset{(196,2)}{Au} : \underset{(302,7)}{AuCl^3} = 65 : x; \quad x = 100,29$$

$$\underset{(196,2)}{Au} : \underset{(58,5)}{NaCl} = 65 : x; \quad x = 19,38$$

$$\underset{(196,2)}{Au} : \underset{(36)}{2H^2O} = 65 : x; \quad x = 11,93$$

Das in obiger Weise dargestellte Präparat besteht somit aus einem Gemische von 131,60 Thln. Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, und 100 — 19,38 = 80,62 Thln. unveränderten Chlornatriums, oder 100 Thle. des Präparates enthalten 62,01 Thle. Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$ (entsprechend 47,25 Thln. Goldchlorid: $AuCl^3$, oder 30,63 Thln. Gold: Au) und 37,99 Thln. beigemengten Chlornatriums.

Eigenschaften. Das officinelle Goldchlorid-Chlornatrium ist ein pomeranzengelbes, an der Luft allmälig feucht werdendes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser vollständig löslich ist.

Das Präparat besitzt saure Reaction und einen scharfen, widrig-metallischen Geschmack. Am Lichte besitzt das officinelle Goldchlorid-Chlornatrium eine geringere Beständigkeit als die reine Verbindung, dasselbe ist daher mit Rücksicht auf die leicht eintretende Reduction, vor Licht geschützt, in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Auch beim Liegen an der Luft unterscheidet sich das officinelle Präparat von der reinen Verbindung, indem letztere luftbeständig ist, ersteres dagegen allmälig Feuchtigkeit anzieht, und zwar besonders dann, wenn zur Darstellung desselben kein reines Chlornatrium verwendet wurde.

Das officinelle Goldchlorid-Chlornatrium findet besonders zu arzneilichen Zwecken Verwendung, seltener gelangt es in der Photographie und zum Vergolden zur Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Goldchlorid-Chlornatriums ergiebt sich zunächst durch die im Vorstehenden erörterten Eigenschaften, hauptsächlich aber durch das Vorhandensein des richtigen Goldgehaltes. Zur Bestimmung des letzteren wäge man ungefähr 1 g des zu prüfenden Salzes genau ab, löse dasselbe in der 20 fachen Menge Wasser und scheide aus dieser Lösung das Gold durch Zusatz von Eisenchlorürlösung ab (vgl. S. 984). Nach dem vollständigen Absetzen werde das abgeschiedene Gold auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die auf diese Weise ermittelte Menge Goldes betrage circa 30 Proc. des angewendeten Salzes.

Die *Pharm. germ. Ed. II* lässt den Goldgehalt des officinellen Goldchlorid-Chlornatriums durch vorsichtiges Erhitzen desselben zum Glühen, Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und Wägen des zurückbleibenden Goldes ermitteln. Da das Goldchlorid-Chlornatrium sich beim Glühen nur langsam unter Abscheidung von Gold zersetzt, so ist diese Operation längere Zeit fortzusetzen.

Die Bestimmung des Gehaltes an Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, kann in dem officinellen Präparate auch durch Extraction des letzteren mit käuflichem absolutem Alkohol zur Ausführung gebracht werden. Zu diesem Behufe wäge man 1 g des zu prüfenden Präparates ab, schütte es in ein gewogenes Filter (s. S. 238) und übergiesse es so lange mit kleinen Mengen des erwähnten Alkohols, bis dieser nicht mehr gefärbt abfliesst. Hierauf trockne man das Filter mit Inhalt bei 100° bis zum constanten Gewichte und wäge. Die Gewichtszunahme des trockenen Filters entspricht dem Gehalte des Präparates an ungebundenem Chlornatrium. Derselbe übersteige in diesem Falle 0,38 g nicht erheblich!

Ueber die Prüfung des Präparates auf Kupfer etc. s. unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Enthält das Präparat freie Salzsäure, so macht sich dies schon durch den Geruch bemerkbar; noch mehr wird dieselbe angezeigt durch die Nebel, welche ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab in der Nähe des Salzes hervorruft.

Goldchlorid-Chlorammonium oder Ammoniumaurichlorid: $AuCl^3 + NH^4Cl$ oder NH^4AuCl^4, krystallisirt aus neutraler Lösung in gelben, rhombischen Tafeln, welche $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten: $AuCl^3 + NH^4Cl + 2\frac{1}{2}H^2O$, wogegen aus saurer Lösung sich das Salz: $4(AuCl^3 + NH^4Cl) + 5H^2O$, in monoklinen Täfelchen abscheidet.

Auch mit den Chloriden des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums, sowie mit denen des Zinks, Nickels, Kobalts, Mangans vereinigt sich das Goldchlorid zu krystallisirbaren Doppelverbindungen, welche denen des Chlorkaliums, Chlornatriums und Chlorammoniums in der Zusammensetzung entsprechen.

Goldbromür: $AuBr$ oder Au^2Br^2, entsteht als grau-gelbes, in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von Goldbromid-Bromwasserstoff auf 115° C.

Goldtribromid: $AuBr^3$, bildet eine schwarze, krystallinische Masse, darstellbar durch Ausziehen des Golddibromids: $AuBr^2$, welches durch Einwirkung von Brom auf Goldpulver entsteht, mit wasserfreiem Aether. Goldbromid-Bromwasserstoff: $AuBr^3 + HBr + 5H^2O$, krystallisirt in dunkel-zinnoberrothen Nadeln. Derselbe entsteht durch Lösen von $AuBr^2$ in bromhaltiger Bromwasserstoffsäure.

Goldjodür: AuJ oder Au^2J^2 (*Aurum jodatum*, Goldmonojodid, Aurojodid), scheidet sich, gemengt mit freiem Jod aus, wenn man eine Lösung von Goldchlorid vorsichtig mit Jodkalium versetzt:

$$AuCl^3 + 3KJ = AuJ + 3KCl + 2J.$$

Ein Ueberschuss von Jodkalium ist zu vermeiden, da hierdurch das Goldjodür in Goldjodid verwandelt wird und dieses mit Jodkalium sich zu löslichem Goldjodidjodkalium verbindet.

Darstellung. Die aus 10 Thln. reinen Goldes, wie S. 991 erörtert, bereitete Auflösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand in 300 Thln. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung füge man alsdann unter Umrühren eine Auflösung von 25,5 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser, lasse den entstandenen Niederschlag absetzen und giesse die darüber stehende Flüssigkeit klar ab. Zur Entfernung des freien Jods, welches dem auf diese Weise abgeschiedenen Goldjodür beigemengt ist, setze man hierauf zu dem Niederschlage soviel einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium, bis derselbe eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Alsdann wasche man den Niederschlag durch wiederholtes Decantiren aus, sammele ihn auf einem Filter, presse ihn zwischen Fliesspapier und trockene ihn schliesslich im Dunkeln zwischen 20 und 30°.

Eigenschaften. Das Goldjodür, welches früher als *Aurum jodatum* eine arzneiliche Anwendung fand, bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzbares Pulver, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in seine Bestandtheile zerfällt. Durch Erwärmung oder durch Aufbewahrung im Lichte wird diese Zersetzung beschleunigt. Aether zerlegt das Goldjodür eben-

falls in seine Bestandtheile. Ebenso wirkt auch Alkohol, nur findet hierdurch die Zersetzung langsamer statt.

Goldjodid: AuJ^3 (Goldtrijodid, Aurijodid), ist nur schwierig im reinen Zustande darzustellen (vergl. S. 993).

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Goldes.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, verbindet sich das Gold nicht direct mit dem Sauerstoff. Auf indirectem Wege lassen sich folgende Verbindungen darstellen:

Au^2O: Goldoxydul,
Au^2O^2: Goldoxyduloxyd,
Au^2O^3: Goldoxyd.

Letzterer Verbindung entspricht ein Goldhydroxyd: $Au(OH)^3$, wogegen ein dem Goldoxydul entsprechendes Goldhydroxydul nicht bekannt ist.

Goldoxydul: Au^2O (Goldmonoxyd), wird als ein dunkelviolettes Pulver erhalten bei der Behandlung von Goldchlorür mit kalter verdünnter Kalilauge.

Salzsäure zerlegt das Goldoxydul in Gold und Goldchlorid, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Trotzdem das Goldoxydul mit sauerstoffhaltigen Säuren sich nicht direct verbindet, besitzt es doch den Charakter eines schwach basischen Oxydes, indem sich auf indirectem Wege einige Goldoxyduldoppelsalze darstellen lassen.

Goldoxyduloxyd: Au^2O^2 oder $Au^2O . Au^2O^3$, bildet ein hygroskopisches, dunkel-ockerbraunes Pulver. Es wird durch längeres Erhitzen von Goldhydroxyd auf 150 bis 160° C. erhalten. Ein Hydrat: $Au^2O^2 + 2H^2O$, entsteht als lockeres, schwarzes Pulver beim Uebergiessen von $AuSO^4$ mit Wasser.

Goldoxyd: Au^2O^3 (Goldtrioxyd), wird als ein schwarzbraunes Pulver erhalten beim Erhitzen von Goldhydroxyd auf 100°. Stark erhitzt, zersetzt es sich in Gold und Sauerstoff. Das Goldoxyd besitzt den Charakter eines säurebildenden Oxydes.

Goldhydroxyd: $Au(OH)^3$.

Syn.: *Aurum oxydatum*, *Acidum auricum*, *Crocus solis*, Goldoxyd, Goldsäure.

Darstellung. Die aus 10 Thln. reinen Goldes, wie S. 991 erörtert, bereitete Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der hierbei verbleibende Rückstand in 300 Thln. Wasser gelöst. Nach der Filtration versetze man diese Lösung mit soviel gebrannter Magnesia, die mit Wasser zu einer gleichmässigen Milch angerührt ist, bis das Gemisch schwach alkalische Reaction annimmt, und stelle dasselbe dann einige Zeit, unter öfterem Umrühren, bei Seite. Hierauf wasche man den aus Goldoxyd-Magnesium und überchüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag wiederholt durch Decantiren aus, füge alsdann soviel verdünnte, reine Salpetersäure (1 : 10 verdünnt) zu, dass das Gemisch stark sauer reagirt und überlasse

dasselbe, unter öfterem Umrühren, einige Stunden sich selbst. Nachdem durch die Salpetersäure das Goldoxydmagnesium in Goldhydroxyd übergeführt und die überschüssige Magnesia gelöst ist, wasche man den Niederschlag von Neuem durch Decantiren aus, sammele ihn schliesslich auf einem Filter, presse ihn nach dem vollständigen Aussüssen zwischen Fliesspapier und trockene schliesslich das Präparat im Dunkeln, bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Das Goldhydroxyd bildet im frisch gefällten Zustande einen gelben bis braunen Niederschlag, welcher getrocknet ein braunes Pulver liefert. Am Lichte und beim raschen Erhitzen über 100° erleidet das Goldhydroxyd eine Zersetzung in Gold, Wasser und Sauerstoff. Längere Zeit über Phosphorpentoxyd getrocknet, zeigt das Goldhydroxyd die Zusammensetzung $Au^2O^3 + H^2O$.

Das Goldhydroxyd zeigt in seinem Verhalten kaum basische Eigenschaften, sondern besitzt den Charakter einer schwachen Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich daher bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf. Reichlicher wird das Goldhydroxyd von concentrirter Salpetersäure gelöst. Aus diesen Lösungen wird jedoch durch Zusatz von Wasser das Goldhydroxyd vollständig wieder abgeschieden. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure lösen das Goldhydroxyd als Goldchlorid, bezüglich Goldbromid auf; Jodwasserstoffsäure führt es unter Abscheidung von Jod in Goldjodür über.

Uebergiesst man das Goldhydroxyd mit Ammoniakflüssigkeit oder mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, so verwandelt es sich in ein gelbbraunes Pulver, welches im trockenen Zustande schon bei gelindem Erwärmen oder durch Stoss mit grosser Heftigkeit und mit starkem Knalle explodirt — Knallgold, *Aurum fulminans*. Eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften, vielleicht auch von gleicher Zusammensetzung wie obiges Knallgold, entsteht beim Fällen von Goldchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Ammoniumcarbonat.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen scheint der Formel AuN^2H^3 oder $AuN + NH^3$ zu entsprechen.

Vermöge seiner Eigenschaft als schwache Säure löst sich das Goldhydroxyd leicht in ätzenden Alkalien auf, unter Bildung von sogenannten goldsauren Salzen, oder Auraten. Aus diesem Grunde kann das Goldhydroxyd aus Goldchloridlösung nicht durch ätzende Alkalien abgeschieden werden.

Die goldsauren Salze sind nach der Formel $MAuO^2$ (M = einwerthiges Metall) zusammengesetzt und können abgeleitet werden von einer hypothetischen Metagoldsäure: $HAuO^2 = Au(OH)^3 - H^2O$.

Das Kaliumaurat: $KAuO^2 + 3H^2O$, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung des Goldhydroxyds in Kalilauge im Vacuum in gelblichen Nadeln aus.

Das Goldhydroxyd fand früher unter der Bezeichnung *Aurum oxydatum* eine arzneiliche Anwendung.

Verbindungen des Goldes mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Beständige, gut charakterisirte Goldsalze sauerstoffhaltiger Säuren sind meist nur in Gestalt weniger Doppelsalze von Goldoxydulsulfit und -thiosulfat mit anderen Sulfiten und Thiosulfaten bekannt. In diesen Doppelsalzen tritt das Gold, entsprechend den einfachen Oxydul- oder Auroverbindungen, als ein einwerthiges Element auf. Die den Goldoxyd- oder Auriverbindungen entsprechenden Salze leiten sich von den betreffenden Säuren derartig ab, dass in demselben entweder 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des dreiwerthigen

Goldes ersetzt sind, oder aber nur 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical AuO: Auryl, vertreten ist.

Von den Goldoxydul- oder Aurodoppelsalzen findet das Goldoxydul-Natriumthiosulfat: $Au^2S^2O^3 + 3Na^2S^2O^3 + 4H^2O$, als Fordos' und Gélis' Goldsalz eine Anwendung in der Photographie.

Goldoxydul-Natriumthiosulfat: $Au^2S^2O^3 + 3Na^2S^2O^3 + 4H^2O$.

Syn.: Natriumaurothiosulfat, Fordos' und Gélis' Goldsalz.

Darstellung. 1 Thl. reinen Goldes werde, wie S. 991 erörtert ist, in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in 50 Thln. Wasser gelöst, und diese Flüssigkeit alsdann mit concentrirter Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung werde nach und nach zu einer Auflösung von 5 Thln. krystallisirten Natriumthiosulfats in 15 Thln. Wasser derartig zugefügt, dass man nach jedem Zusatze wartet, bis die eingetretene Rothfärbung der Mischung wieder verschwunden ist. Sind die beiden Lösungen vollständig mit einander in der angegebenen Weise gemischt, so füge man zu der farblosen Mischung 80 Thle. Alkohol von 90 Proc., wodurch das Goldoxydul-Natriumthiosulfat, gemengt mit Chlornatrium und Natriumtetrathionat, ausfällt:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2AuCl^3} + \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{8[Na^2S^2O^3 + 5H^2O]} = \underset{\text{Goldoxydul-Natriumthiosulfat}}{[Au^2S^2O^3 + 3Na^2S^2O^3 + 4H^2O]}$$

$$+ \underset{\text{Natrium-tetrathionat}}{2Na^2S^4O^6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{36H^2O}$$

Die dem ausgeschiedenen Goldoxydul-Natriumthiosulfat beigemengten Salze sind durch wiederholtes Auflösen des ersteren in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol zu entfernen.

Eigenschaften. Das Goldoxydul-Natriumthiosulfat krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen, in Alkohol unlöslich sind. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung auf das Doppelsalz, ebensowenig scheiden Eisenoxydulsalze oder Oxalsäure aus demselben Gold ab. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus der Lösung des Goldoxydul-Natriumthiosulfats allmälig Schwefelgold aus.

Wegen des abweichenden Verhaltens, welches diese Doppelverbindung sowohl von den Goldsalzen, als auch von den Verbindungen der unterschwefligen Säure zeigt, hat man angenommen, dass dieselbe die Natriumverbindung einer eigenthümlichen Säure, der Goldunterschwefligensäure oder der Aurothioschwefelsäure: $H^3AuS^4O^6$, sei. Nach letzterer Auffassung würde das Goldoxydul-Natriumthiosulfat als goldunterschwefligsaures Natrium oder als Natriumaurothiosulfat: $Na^3AuS^4O^6 + 2H^2O$, zu bezeichnen sein.

Goldoxydul-Natriumsulfit: $Au^2SO^3 + 3Na^2SO^3 + 3H^2O$, Natriumaurosulfit, bildet eine purpurrothe, unbeständige, krystallinische Masse, welche ähnlich wie das Goldoxydul-Natriumthiosulfat dargestellt wird.

Aurylsulfat: $AuO.HSO^4$, bildet ein gelbes, krystallinisches, leicht zersetzbares Pulver. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Goldhydroxyd mit Schwefelsäure von 80 bis 90 Proc. auf 180 bis 200°, oder bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Aurinitrat. Beim Eindampfen der Lösung des Aurylsulfats in Schwefelsäure bei 250° C. resultirt die Verbindung $AuSO^4$ oder $Au^2(SO^4)^2$

in kleinen rothen, leicht zersetzbaren Prismen. Durch Einwirkung von saurem Kaliumsulfat auf Aurylsulfat entsteht ein hellgelbes, krystallinisches Pulver von Kalium-Aurisulfat: $K^2SO^4 + Au^2(SO^4)^3$.

Aurinitrat-Salpetersäure: $Au(NO^3)^3 + HNO^3 + 3H^2O$, wird gebildet beim Digeriren von Goldhydroxyd mit der 3,6fachen Menge Salpeteräure von 1,492 spec. Gewicht und Abkühlen der hierdurch erzielten gelben Lösung durch eine Kältemischung. Grosse, goldgelbe, etwas hygroskopische Krystalle. Durch Lösen von 1 Mol. dieser Krystalle mit 2 Mol. Kaliumnitrat in wenig Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 resultiren gelbe, tafelförmige Krystalle der Verbindung $[HNO^3 + Au(NO^3)^3 + 2KNO^3]$.

Schwefelverbindungen des Goldes.

Das Gold lässt sich durch Zusammenschmelzen mit Schwefel nicht zu Schwefelgold verbinden, schmilzt man es dagegen mit den Polysulfiden der Alkalimetalle, z. B. mit Schwefelleber, zusammen, so bilden sich Doppelsulfide des Goldes, welche in Wasser löslich sind.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein schwarzbrauner, wasserhaltiger Niederschlag von Schwefelgold, welcher in Cyankalium und in den Sulfiden der Alkalimetalle leicht löslich ist. Von farblosem Schwefelammonium wird der Niederschlag nicht gelöst, in gelbem Schwefelammonium löst er sich beim Erwärmen auf.

Es ist noch zweifelhaft, ob dem durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Schwefelgolde die Formel Au^2S^3 oder $AuS = Au^2S^3 + Au^2S$ zukommt, oder ob durch Schwefelwasserstoff überhaupt ein Schwefelgold von constanter Zusammensetzung abgeschieden wird.

Aus heisser Goldchloridlösung wird durch Schwefelwasserstoff nur metallisches Gold ausgeschieden.

Gruppe des Platins.

Zur Gruppe des Platins oder der Platinmetalle zählt man ausser dem Platin: Pt, selbst, das Iridium: Ir, das Osmium: Os, das Palladium, Pd, das Rhodium: Rh, und das Ruthenium: Ru. Diese sechs Elemente kommen fast immer gemeinsam, und zwar im gediegenen Zustande, in dem sogenannten Platinerze vor. Das Platinerz enthält die Platinmetalle als Legirungen.

Die Platinmetalle zeigen in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten auf der einen Seite mannigfache Uebereinstimmungen, auf der anderen Seite aber auch bemerkenswerthe Verschiedenheiten.

In ihren Verbindungen treten die Platinmetalle, übereinstimmend mit einander, meist vierwerthig auf, jedoch sind auch von allen Platinmetallen Verbindungen bekannt, in denen von den vier Affinitätseinheiten nur zwei zur Geltung kommen. Zu den übereinstimmenden Merkmalen der Platinmetalle zählt ferner die leichte Reducirbarkeit derselben aus ihren Verbindungen, die Schwer-, zum Theil Unschmelzbarkeit der Metalle, die Widerstandsfähigkeit der letzteren gegen Säuren, die grosse Verwandtschaft der Metalle zu den Halogenen und die Fähigkeit der Chloride, mit Chlorammonium und Chlorkalium schwerlösliche Doppelsalze zu bilden.

Sieht man von dem chemischen Verhalten der Platinmetalle ab, so ergiebt sich zunächst bei der Vergleichung der Atomgewichte und specifischen Gewichte derselben eine Verschiedenheit, vermöge derer sie sich in zwei Gruppen von je drei Elementen, mit nahezu gleichem Atom- und specifischem Gewicht, theilen lassen:

	Atomgew.	Spec. Gew.		Atomgew.	Spec. Gew.
Platin	194,5	21,45	Palladium	106,2	11,4
Iridium	192,5	22,4	Rhodium	104,1	12,1
Osmium	195,0	22,47	Ruthenium	103,5	12,26

In ihrem chemischen Verhalten zeigen jedoch die einzelnen Elemente jener beiden Gruppen nicht gerade die grösste Aehnlichkeit, sondern es entspricht in chemischer Beziehung jedem Elemente der einen Gruppe eines der anderen. Es gehören zusammen Platin und Palladium, Iridium und Rhodium, Osmium und Ruthenium.

Eine weitere, sehr auffällige Verschiedenheit zeigen die Platinmetalle in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff. Die Mehrzahl der Platinmetalle

besitzt zum Sauerstoff nur eine sehr geringe Verwandtschaft und vermag sich daher selbst beim Erhitzen im Sauerstoffe nicht direct damit zu verbinden. Die auf indirectem Wege dargestellten Sauerstoffverbindungen der meisten Platinmetalle erleiden sogar beim Erhitzen eine Zerlegung in Sauerstoff und Metall. In dieser Beziehung stimmen mit einander überein das Platin, das Palladium, das Iridium und das Rhodium; ein vollkommen abweichendes Verhalten zeigen dagegen hierbei das Osmium und das Ruthenium. Diese beiden letzteren Elemente nehmen schon beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf und geben damit flüchtige Verbindungen von saurem Charakter. Platin und Palladium liefern auf indirectem Wege nur je zwei Sauerstoffverbindungen von der Zusammensetzung MO und MO^2, dagegen existirt von den übrigen Platinmetallen ausser diesen beiden Oxyden noch je eine weitere Sauerstoffverbindung: M^2O^3; von einzelnen sind sogar noch höhere Oxydationsstufen bekannt ($M =$ Platinmetall). Aehnliche Verhältnisse finden sich auch bei den Chlorverbindungen.

Platin, Pt.

Atomgewicht 194,5; zwei- und vierwerthig.

Geschichtliches. Das Platin ist mit Sicherheit erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt, wo es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Süd-Amerikas aufgefunden wurde. Wegen seiner silberähnlichen Farbe wurde das Metall als *Platina*, abgeleitet von dem spanischen Worte *Plata*: Silber, bezeichnet. Nachdem das Platin im Jahre 1741 durch Wood nach Europa gekommen war, wurde es neun Jahre später durch Watson als ein eigenthümliches Metall erkannt und fast zur gleichen Zeit (1752) von Scheffer eingehender untersucht. Um das weitere Studium des Platins und seiner Verbindungen haben sich später vorzugsweise Lewis, Marggraf, Cronstedt, Bergmann, Graf von Sickingen (Letzterer stellte zuerst Platindraht und Platinblech her), Vauquelin, Wollaston, Tennant, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht. Die Einführung des Platins in die chemische Industrie ist jedoch erst das Verdienst von Hare und besonders von St. Claire-Deville und Debray, welche das Knallgasgebläse zum Schmelzen des Platins verwendeten und Apparate construirten, die dieses Schmelzverfahren auch im Grossen anwendbar machten.

Vorkommen. Das Platin kommt ähnlich wie das Gold in der Natur in grosser Verbreitung vor, jedoch findet es sich nirgends in grösserer Menge angehäuft. Dasselbe kommt fast nur im gediegenen, jedoch sehr selten im reinen Zustande vor. Gewöhnlich findet sich das Platin, wie bereits oben erwähnt, in Gestalt des sogenannten Platinerzes, einer Legirung des Platins mit den übrigen Platinmetallen, der

nicht selten Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Sand etc. beigemengt sind. In dem Platinerze ist das Platin stets in vorherrschender Menge (70 bis 85 Proc.) enthalten.

Das Platinerz kommt meist auf secundärer Lagerstätte vor, d. h. im angeschwemmten Lande und im Sande der Flüsse, selten wird es auf der ursprünglichen (primären) Lagerstätte, d. h. eingesprengt im Grünstein und im Serpentin, gefunden. Gewöhnlich kommt das Platin vor in kleinen, stahlgrauen, meist abgeplatteten oder eckigen Körnern, seltener in Würfeln oder Octaëdern, oder in grösseren Klumpen. Die Hauptplatinlager befinden sich im Ural, besonders am östlichen Abhange desselben, ferner in Brasilien, Columbien, Neu-Granada, Peru, Californien, Mexico, Borneo, Ostindien und Australien.

Auch im Goldsande der Flüsse finden sich kleine Mengen von Platin, ebenso ist dasselbe in Spuren im Bleiglanz, im Fahlerz, im Kupferkies und in vielen anderen Mineralien, besonders aus den Alpen, aufgefunden worden. Auch das im Verkehr befindliche Gold und Silber enthält kleine Mengen von Platin, wenn es nicht zuvor in den Gold- und Silberscheideanstalten davon befreit worden ist.

Gewinnung. Die Trennung des Platinerzes von dem begleitenden Sande, Erde etc. geschieht, ähnlich der des Goldes, auf mechanischem Wege durch Waschen und Schlämmen. Zur Gewinnung von Platin wird das Platinerz zunächst in der Kälte mit verdünntem Königswasser, welches das beigemengte Gold, Eisen, Kupfer etc. löst, die Platinmetalle aber nicht angreift, extrahirt und alsdann mit concentrirtem Königswasser erwärmt. Letzteres führt das Platin, neben kleinen Mengen von Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium in Gestalt von Chloriden in Lösung über, während als Rückstand — Platinrückstand — Sand und das sogenannte Osmium-Iridium (hauptsächlich aus Osmium und Iridium, mit kleinen Mengen von Rhodium, Ruthenium, Platin, Eisen und Kupfer bestehend) verbleibt. Durch erhöhten Druck wird die Lösung des Platinerzes in Königswasser wesentlich beschleunigt.

Die auf diese Weise aus dem Platinerze erzielte Lösung wird nach dem Absetzen zur Trockne verdampft und die trockene Masse auf 125° erhitzt, eine Temperatur, bei welcher das vorhandene Palladium- und Iridiumchlorid zu Chlorür reducirt werden, das Platinchlorid dagegen nicht verändert wird. Löst man alsdann die Salzmasse in salzsäurehaltigem Wasser und versetzt die geklärte Lösung mit Salmiak, so scheidet sich ein rein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) aus, während Iridium und Palladium als Chlorüre, Rhodium und Ruthenium als Chloride hierdurch nicht gefällt werden.

Um den auf diese Weise erhaltenen Platinsalmiak in metallisches Platin überzuführen, glüht man denselben nach dem Auswaschen und Trocknen, und erhält so das Platin in Gestalt einer grauschwarzen, schwammförmigen Masse — Platinschwamm.

Die von dem Platinsalmiak getrennte Mutterlauge dient zur Darstellung von Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, während zur Darstellung von Osmium und gleichzeitig auch von Iridium besonders die beim Auflösen des Platinerzes verbleibenden Rückstände (Platinrückstände) Verwendung finden.

Um den aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platinschwamm in eine dichte, zusammenhängende Masse zu verwandeln, verfuhr man früher in der Weise,

dass man denselben unter Wasser zerrieb, die feuchte Masse alsdann stark zusammenpresste und die hierbei gewonnenen Platinkuchen, nach dem Erhitzen zum starken Glühen, auf einem Ambos aushämmerte. Die hierbei resultirende compacte Masse konnte dann nach Belieben zu Blech ausgewalzt oder zu Draht ausgezogen werden.

Gegenwärtig wird der aus Platinsalmiak erhaltene Platinschwamm behufs weiterer Verarbeitung gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen, in Kalktiegeln oder in kleinen Oefen aus Kalk, mittelst des Knallgasgebläses oder mittelst einer Leuchtgasflamme, welche durch überschüssigen Sauerstoff angeblasen wird (Deville'sche Gebläselampe), zusammengeschmolzen und hierauf in Formen gegossen.

Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Platin ist nicht chemisch rein, sondern enthält noch kleine Mengen von Iridium. Letztere Beimengung beeinträchtigt die Verwendung des Platins zu Blechen, Tiegeln und sonstigen Geräthen jedoch durchaus nicht, sondern macht im Gegentheil das Metall für diese Zwecke besonders geeignet, da das iridiumhaltige Platin härter und widerstandsfähiger gegen Agentien ist, als das reine Platin.

Um reines, iridiumfreies Platin darzustellen, digerire man das durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene schwammige Platin bei 40° bis 50° mit verdünntem Königswasser (3 Thle. Salzsäure von 25 Proc. HCl, 1 Thl. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3, 8 bis 10 Thle. Wasser). Hierdurch wird das Platin gelöst, das beigemengte Iridium bleibt dagegen ungelöst. Aus der so erhaltenen Lösung lässt sich durch Eindampfen zur Trockne, Wiederauflösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen dieser Flüssigkeit mit Salmiak reiner Platinsalmiak erhalten, welcher nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung, Trocknen und Glühen dann reines Platin liefert.

Eigenschaften. Das compacte Platin ist von weisser Farbe, mit einem Stich ins Graue. Es besitzt vollkommenen Metallglanz, grosse Geschmeidigkeit, Politurfähigkeit und Festigkeit. Das geschmolzene Platin ist etwas weicher als Kupfer, härter aber als Gold. Im geschweissten Zustande ist die Härte des Platins eine beträchtlichere.

Nach Gold und Silber ist das Platin das dehnbarste Metall. Vermöge dieser Eigenschaft lässt es sich zu dünnem Blech auswalzen und besonders zu dünnem Draht ausziehen. Geringe Verunreinigungen mit anderen Metallen beeinträchtigen die Geschmeidigkeit des Platins im hohen Grade. Das käufliche, iridiumhaltige Platin ist daher bei Weitem weniger geschmeidig, als das reine Metall. Bei Weissgluth lässt sich das Platin, ähnlich wie das Eisen, schweissen.

Das Platin gehört zu den am schwersten schmelzbaren Metallen. In grösserer Menge schmilzt es nicht im heftigsten Essenfeuer, dagegen kann es im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses oder mittelst der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird (s. oben), leicht zum Schmelzen gebracht werden (nach Deville gegen 2000°, nach Violle bei 1775°). Sehr dünner Platindraht schmilzt schon in der Leuchtgasflamme. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verdampft das Platin in kleiner Menge.

Die Krystallform des Platins ist die reguläre, jedoch findet es sich, wie bereits erwähnt, nur sehr selten im krystallisirten Zustande (Würfel

und Octaëder). Das specifische Gewicht des geschmolzenen Platins beträgt 21,15, das des gehämmerten 21,45.

Mit Sauerstoff geht das Platin bei keiner Temperatur direct eine Verbindung ein. Im geschmolzenen Zustande besitzt es jedoch, ähnlich wie das Kupfer und das Silber, die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren und diesen beim Erstarren unter der Erscheinung des Spratzens wieder abzugeben.

Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Erwärmung absorbirt das compacte Platin keinen Sauerstoff, es besitzt aber die besondere Eigenschaft, dieses Gas an seiner Oberfläche zu verdichten und es hierdurch theilweise zu ozonisiren. Diese Eigenschaft erhält das compacte Platin (dünnes Platinblech oder dünner Platindraht) schon, wenn man dasselbe auf 50° oder auf eine etwas höhere Temperatur erwärmt. Das fein vertheilte Platin, der Platinschwamm und der Platinmohr (siehe unten) besitzen diese Eigenschaft in ungleich höherem Maasse, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Da diese Verdichtung des Sauerstoffes an der Oberfläche des Platins von einer theilweisen Ozonisirung desselben begleitet ist, so werden hierdurch energische Oxydationseinwirkungen hervorgerufen. Dass in der That hierbei eine Ozonisirung des Sauerstoffes stattfindet, geht aus folgendem Versuche hervor: Bringt man auf den Boden einer Flasche etwas Wasser und etwas Aether, und führt wiederholt in dieselbe eine zum Glühen erhitzte Platinspirale ein, so findet in Folge dessen nicht allein eine Oxydation des Aetherdampfes statt, sondern ein Theil des Sauerstoffs der in der Flasche enthaltenen Luft wird gleichzeitig ozonisirt. Schüttelt man daher nach Beendigung des Versuches das in der Flasche befindliche Wasser mit jener Luft, so zeigt ersteres die Reactionen des Ozons (s. S. 118) und des Wasserstoffsuperoxyds (s. S. 157).

Auf der gleichen Ursache beruht die Ueberführung von Ammoniak in salpetrigsaures Ammonium durch Platin, sowie die Oxydationswirkungen, welche das bis annähernd zum Glühen erhitzte Platin in einem Gemenge von Luft oder Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Alkoholdampf und anderen leicht entzündlichen Gasen und Dämpfen hervorruft. Die Wärmeentwickelung, welche bei diesen Oxydationswirkungen stattfindet, ist meist eine so beträchtliche, dass sie hinreicht, das Platin längere Zeit im Glühen zu erhalten (Davy's Glühlampe), bisweilen sogar genügt, um das Gasgemenge zu entzünden. Bringt man z. B. ein dünnes Platinblech oder einen dünnen Platintiegel auf der Flamme eines Bunsen'schen Brenners zum Glühen, löscht alsdann die Flamme aus, indem man den Gasleitungshahn rasch zudreht und öffnet ihn hierauf sofort wieder, so versetzt das ausströmende Leuchtgas das Platin sogleich wieder in glühenden Zustand. Die Erhitzung, welche in Folge der hierbei stattfindenden Oxydation des Leuchtgases eintritt, ist eine so starke, dass sie sogar das Gas wieder entzündet, wenn man das glühende Platin der Oeffnung des Brenners genügend nähert.

Da das Platin selbst bei diesen Oxydationen keine Veränderung erleidet, es dieselben also gewissermaassen nur durch seine Gegenwart bewirkt, so bezeichnete man früher diese Wirkung als eine katalytische oder als Contactwirkung (vgl. S. 51).

Bei Rothgluth absorbirt das Platin Wasserstoff und hält denselben bei gewöhnlicher Temperatur gebunden. Beim Glühen im Vacuum entweicht der absorbirte Wasserstoff wieder, das Platin bedeckt sich in Folge dessen mit Bläschen. Auch bei der Verwendung des Platins als negativer Pol zur Elektrolyse des Wassers nimmt dasselbe Wasserstoff auf. Letzterer wird wieder abgegeben bei Rothgluth im Vacuum oder bei Benutzung des mit Wasserstoff beladenen Metalles als positiver Pol.

Bei Rothgluth ist das Platin für Wasserstoff vollständig durchdringlich, nicht dagegen für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und viele andere Gase.

Wasser wird durch Platin in keiner Weise zersetzt. Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure und reine Schwefelsäure greifen das Platin nicht an, Königswasser löst dasselbe leicht und vollständig. Ist das Platin jedoch mit Silber oder mit einigen anderen Metallen legirt, so löst es sich auch in Salpetersäure auf. Schwefelsäure, die salpetrige Säure enthält, greift Platin in der Wärme an.

Schmelzender Schwefel greift das Platin nicht an, wohl aber schmelzende Schwefelalkalien. Ebenso wird das Platin von Kalium-, Natrium-, Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium, von Cyankalium und von Salpeter beim Schmelzen ziemlich stark angegriffen. Ueber sonstige, das Platin angreifende Agentien s. unter Conservirung des Platins.

Als Platinschwamm bezeichnet man eine graue, zusammenhängende, weiche, schwammartige Masse, als welche das Platin beim Glühen mehrerer seiner Verbindungen, besonders des Ammoniumplatinchlorids (Platinsalmiaks), zurückbleibt. Zusammengepresst, wird der Platinschwamm durch Hämmern bei starker Glühhitze in compactes Platin übergeführt. Auch bei längerem, heftigem Glühen nimmt der Platinschwamm allmälig eine dichtere Beschaffenheit an und verliert er in Folge dessen zum grössten Theil seine stark ozonisirende Wirkung. Unter dem Polirstahle erhält derselbe Metallglanz.

In noch feinerer Vertheilung als in dem Platinschwamme ist das Platin in dem Platinmohr oder dem Platinschwarz enthalten. In letzterer Gestalt wird das Platin aus seinen Chlorverbindungen durch Reduction auf nassem Wege erhalten.

Zur Darstellung des Platinmohrs sind verschiedene Methoden im Gebrauche:

1. Aus einer verdünnten, stark salzsäurehaltigen Lösung von Platinchlorid-Chlorwasserstoff scheide man das Platin durch metallisches Zink ab, welches man in Stangenform in dieselbe hineinstellt. Findet keine Vermehrung des ausgeschiedenen schwarzen Pulvers mehr statt, so nehme man das Zink heraus, spüle es mit Wasser ab und wasche alsdann den Niederschlag wiederholt durch

Decantation mit Wasser aus. Hierauf digerire man den Niederschlag mit Salzsäure, um jede Spur Zinks zu entfernen, wasche ihn alsdann abermals mit Wasser aus und trockene schliesslich den Platinmohr über Schwefelsäure.

2. Man erhitze in einem Kolben eine verdünnte Auflösung von Platinchlorid-Chlorwasserstoff, welches in einem Ueberschusse von Natriumcarbonat und einer zur Reduction genügenden Menge Zucker versetzt ist, im Wasserbade unter fortwährendem Umschwenken, damit sich das ausscheidende fein vertheilte Platin nicht an dem Boden des Kolbens festsetze. Der so gewonnene Platinmohr werde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Nach dem Trocknen werde der Platinmohr in kleinen, wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Der Platinmohr bildet ein schwarzes, schweres, stark abfärbendes Pulver, welches durch starken Druck und durch Reiben eine grauweisse Farbe annimmt.

Der Platinschwamm und noch mehr der Platinmohr besitzen, vermöge ihrer grösseren Oberfläche, im ungleich höheren Maasse, als das compacte Platin, die Eigenschaft, gewisse Gase, ganz besonders Sauerstoff, auf ihrer Oberfläche zu verdichten. Der Platinmohr ist in Folge dessen im Stande, mehr als sein 200faches Volum an Sauerstoff in seinen Poren zu verdichten und vermöge dieses verdichteten, zum Theil jedenfalls ozonisirten Sauerstoffs, schon bei gewöhnlicher Temperatur, die energischsten Oxydationswirkungen auszuüben.

Derartige Oxydationswirkungen des fein vertheilten Platins sind z. B. die Entzündung von Wasserstoff und von Knallgas, die Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff (siehe S. 194), die Umwandlung des Aethylalkohols in Aldehyd und Essigsäure, die Oxydation des Aethers zu Kohlensäureanhydrid und Wasser etc.

Beim öfteren Erglühen in einem brennbaren Gase verliert sowohl der Platinschwamm, als auch der Platinmohr seine oxydirende Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur, indem beide eine dichtere Beschaffenheit annehmen und sich in Folge dessen den Eigenschaften des compacten Platins nähern.

Der Platinschwamm findet eine sinnreiche Anwendung in dem Döbereiner'schen Feuerzeuge (s. S. 40). Der Platinmohr dient bisweilen als Oxydationsmittel in der anorganischen und organischen Chemie, sowie in der Technik zur Darstellung von Essig aus verdünntem Alkohol.

In seinen Verbindungen tritt das Platin theils zwei-, theils vierwerthig auf. Als zweiwerthiges Element figurirt dasselbe in den Oxydul- oder Platinoverbindungen, als vierwerthiges dagegen in den Oxyd- oder Platiniverbindungen.

Die Platinverbindungen sind meist gelb, roth oder braun gefärbt.

Erkennung. Alle Platinverbindungen hinterlassen beim Erhitzen auf der Kohle, mittelst des Löthrohres, eine graue, schwammige Masse von metallischem Platin (Platinschwamm), welche in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst beim Kochen, unlöslich ist, sich dagegen

in Königswasser mit gelber Farbe auflöst. Letztere Lösung zeigt, nachdem sie durch Eindampfen im Wasserbade vom Säureüberschuss befreit ist, die unter Platinchlorid-Chlorwasserstoff angegebenen Reactionen.

Das Platin als solches charakterisirt sich zur Genüge durch die im Vorstehenden angegebenen Merkmale. Die Lösung desselben in Königswasser besitzt das unter Platinchlorid-Chlorwasserstoff erörterte Verhalten.

Die quantitative Bestimmung des Platins geschieht stets als Metall. Zu diesem Behufe führt man dasselbe entweder in Ammoniumplatinchlorid über und verwandelt letzteres durch Glühen in Platin (vgl. S. 269), oder man stellt zunächst durch Fällen mit Schwefelwasserstoff Schwefelplatin dar und führt letzteres durch Glühen ebenfalls in Platinmetall über. Einzelne Platinverbindungen werden schon beim directen Glühen in metallisches Platin verwandelt.

Anwendung. Das Platin findet wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, seiner Festigkeit und seiner Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff und gegen die stärksten, einfachen Säuren, nicht allein eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie und bei der Untersuchung und Prüfung der Chemikalien und Arzneimittel, sondern auch in der chemischen Industrie werden Platinapparate mit besonderem Vortheil angewendet. Einen überaus fördernden Einfluss hat die Einführung der chemischen Platingeräthe (in Gestalt von Blechen, Drähten, Tiegeln, Schalen, Löffeln, Retorten etc.) auf die Entwickelung der analytischen Chemie (besonders der Mineralchemie), und mit ihr auf die Chemie überhaupt ausgeübt. Von nicht geringerer Wichtigkeit war der Aufschwung der Platinindustrie für die Technik, vornehmlich für die Fabrikation der Schwefelsäure, zu deren Concentration Platinapparate im ausgedehnten Maasse verwendet werden (s. S. 185). In grösserem Maassstabe finden Platinapparate ferner Anwendung zur Scheidung des Goldes und Silbers durch Affination (s. S. 983), sowie zur Darstellung von Sauerstoff nach dem Verfahren von Deville und Debray (s. S. 111).

Wegen seines hohen Werthes als edles Metall — sein Preis steht zwischen dem des Silbers und des Goldes — hat das Platin in Russland eine Zeit lang zur Herstellung von Münzen gedient. Gegenwärtig findet das Platin ausser zur Herstellung von chemischen Geräthen, zu Schmuckgegenständen und zum Ueberziehen unedler Metalle etc. — zum Platiniren und zu platinplattirten Kupfergefässen — Verwendung.

Trotz der grossen Widerstandsfähigkeit, welche die Platingeräthe gegen Agentien zeigen, ist bei ihrer Handhabung eine gewisse Vorsicht nicht ausser Acht zu lassen. In Betreff der Conservirung der Platingeräthe, besonders der Platintiegel, gelten folgende Regeln. Es sind zu vermeiden:

a) Alle Operationen, bei denen Chlor, Brom, Jod freigemacht wird, mithin das Zusammenbringen des Platins mit Gemischen von Salzsäure mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen, mit Chromsäure oder chromsauren Salzen,

mit Selensäure oder selensauren Salzen, mit Braunstein oder mit anderen Superoxyden;

b) das Schmelzen von Metallen, ebenso alle Operationen, bei denen durch Reduction ein Metall gebildet werden kann (Erhitzen von Metalloxyden mit Kohle oder von Metallsalzen organischer Säuren);

c) das starke Glühen von Metalloxyden, welche leicht schmelzen oder leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Bleioxyd, Wismuthoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd;

d) das Schmelzen von Chlorsiber, Bromsilber, Jodsilber, sowie von leicht zersetzbaren Chloriden (Erhitzen und Eindampfen von Eisenchloridlösung), Bromiden, Jodiden;

e) das Schmelzen von Schwefelalkalimetallen oder von Mischungen, aus denen sich dieselben bilden können (Sulfate der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden mit Kohle);

f) das Schmelzen von Kalium-, Natrium-, Lithiumhydroxyd, sowie von Lithiumsalzen überhaupt;

g) das häufige Glühen von Calcium-, Baryum-, Strontiumoxyd oder deren Hydraten;

h) das Schmelzen von Cyankalium und von salpetersauren Salzen der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden;

i) das Erhitzen von Phosphorsäure und von sauren phosphorsauren Salzen bei Gegenwart von Kohle oder von anderen reducirenden Agentien, sowie häufiges Glühen von Ammoniummagnesiumphosphat;

k) das Erhitzen im Kohlenfeuer oder im Sandbade, da hierbei das Platin in Folge einer Aufnahme von Silicium leicht brüchig und rissig wird;

l) das Glühen des Platins in einer russenden oder in einer mit zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Luftmenge gemischten Flamme (man erhitze daher die Platintiegel nicht im inneren, dunklen Kern der Flamme des Bunsen'schen Brenners!), da sich leicht Kohlenplatin bildet, welches das Platin rauh und blasig macht, ihm eine mattgraue Farbe ertheilt und dasselbe allmälig auflockert.

Die Prüfung der Platintiegel oder Platingefässe geschieht in der Weise, dass man sie zuerst mit Salzsäure, dann mit chlorfreier Salpetersäure auskocht und alsdann prüft, ob sich etwas gelöst oder ob sich das Gewicht des Tiegels dadurch vermindert hat. Um sich von der Abwesenheit kleiner Sprünge und Risse zu überzeugen, schmelze man in dem zu prüfenden Tiegel saures Kaliumsulfat und sehe, ob die geschmolzene Masse irgendwo durchsickert.

Die Reinigung der Platintiegel oder Platingeräthe geschieht durch Abreiben mit Salzsäure und Seesand oder durch Ausschmelzen mit saurem Kaliumsulfat.

Legirungen des Platins.

Die Legirungen des Platins mit Kupfer, Silber und Eisen haben bis jetzt nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden. Eine grössere Wichtigkeit für praktische Zwecke hat die Legirung des Platins mit dem Iridium erlangt, welche der Einwirkung der Agentien noch bei Weitem mehr widersteht, als dies bei dem reinen Platin der Fall ist. Wie bereits oben erwähnt, enthält das käufliche Platin stets kleinere oder grössere Mengen von Iridium. Eine Legirung aus 8 Thln. Platin und 2 Thln. Iridium zeichnet sich bei grosser Härte, leichter Walzbar-

keit und Hämmerbarkeit noch dadurch aus, dass sie von Königswasser fast gar nicht angegriffen wird.

Die französische Section der internationalen Commission zur Anfertigung von Normalmeterstäben und Normalkilogrammen wählte zu diesem Zwecke eine Legirung aus 9 Thln. Platin und 1 Thle. Iridium. Diese Legirung ist schwerer schmelzbar als Platin und fast ganz unveränderlich. Dabei zeichnet sie sich durch grosse Härte und durch grosse Elasticität aus.

Verplatinirung.

Das Platin wird nicht selten benutzt, um unedle Metalle, Porcellan, Glas etc. mit einer dünnen Metallschicht zu überziehen, theils um die betreffenden Gegenstände gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen, theils um denselben eine glänzende, spiegelnde Oberfläche zu ertheilen.

Das Ueberziehen von Metallen mit Platin gelangt auf verschiedene Weise zur Ausführung. Entweder geschieht dies auf mechanischem Wege, durch Zusammenschweissen mit dünnem Platinblech — platinplattirte Waaren —, oder es wird die Platinirung auf nassem oder auf galvanischem Wege bewirkt. Um Kupfer, Messing oder Stahl auf nassem Wege zu platiniren, reibt man dieselben im polirten Zustande mit einem feuchten Gemenge aus Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) und Weinstein ein, oder man taucht dieselben kurze Zeit in eine kochende, wässerige Lösung von Platinsalmiak und Salmiak.

Die Platinirung auf galvanischem Wege geschieht in ähnlicher Weise, wie die galvanische Versilberung und Vergoldung (s. dort). Als Platinirungsflüssigkeit dient hierbei eine Auflösung von Platinsalmiak in einer wässerigen Lösung von neutralem Natriumcitrat.

Um Gegenstände aus Glas, Porcellan oder Steingut zu platiniren, verfährt man nach R. Böttger in folgender Weise: Trockener Platinchlorid-Chlorwasserstoff wird in einem Porcellanmörser mit Rosmarinöl geknetet, bis eine weiche, pflasterartige, schwarze Masse entstanden ist. Letztere wird alsdann mit der fünffachen Menge Lavendelöl zu einer homogenen dünnflüssigen Masse verrieben und diese mit einem Pinsel auf die zu platinirenden Stellen in dünner Schicht aufgetragen. Schliesslich werden die betreffenden Gegenstände in einer Muffel zur schwachen Rothgluth erhitzt.

Verbindungen des Platins.

Halogenverbindungen.

Das Platin vereinigt sich mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod zu je zwei Verbindungen: Pth^2 und Pth^4 ($h = Cl, Br, J$).

Platinchlorür: $PtCl^2$ (Platindichlorid, Platinochlorid), wird erhalten durch Erhitzen von Platinschwamm in einem Strome trockenen Chlors bei 240° bis 250°, oder durch Erhitzen von Platinchlorid-Chlorwasserstoff auf 230° bis 240°. Das Platinchlorür bildet ein graugrünes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in heisser Salzsäure mit rothbrauner Farbe auflöst. Wird diese

Lösung mit Chlorkalium oder Chlorammonium versetzt, so scheiden sich beim Eindampfen rubinrothe Prismen von Doppelsalzen: $PtCl^2 + 2KCl$ und $PtCl^2 + 2NH^4Cl$, aus. Diese Verbindungen können aufgefasst werden als das Kalium-, bezüglich das Ammoniumsalz einer eigenthümlichen Säure, der Platinochlorwasserstoffsäure: H^2PtCl^4, oder $PtCl^2 + 2HCl$.

Auch mit Kohlenoxyd geht das Platinchlorür Verbindungen ein, wenn es darin auf 150° erhitzt wird: $PtCl^2 + CO$, $PtCl^2 + 2CO$ und $PtCl^2 + 3CO$ (Kohlenoxydplatinchlorüre oder Carbonylplatinchlorüre).

Durch starkes Erhitzen zerfällt das Platinchlorür in Platin und Chlor.

Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$.

Syn.: Platintetrachlorid, Platinichlorid.

Das Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$, lässt sich im salzsäurefreien Zustande nicht durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen der hierbei erzielten Lösung erhalten, da hierdurch nur Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$, gebildet wird. Letztere Verbindung, welche irrthümlicher Weise gewöhnlich als Platinchlorid bezeichnet wird, lässt sich durch Erhitzen von Chlorwasserstoff und Wasser nicht befreien, ohne dass gleichzeitig eine tiefer greifende Zersetzung eintritt.

Darstellung. Wird ein Molecül Platinchlorid-Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung mit einer Lösung von zwei Molecülen Silbernitrat vermischt, so scheidet sich ein Gemenge aus Platinchlorid-Chlorsilber und Chlorsilber aus, während gleichzeitig eine gelbrothe, silberfreie Lösung von Platinchlorid entsteht. Letztere liefert nach dem Eindampfen und schliesslichen Verdunsten über Schwefelsäure wohl ausgebildete, rothe Krystalle von Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$.

$$H^2PtCl^6 + 2AgNO^3 = PtCl^4 + 2AgCl + 2HNO^3.$$

Eigenschaften. Das Platinchlorid bildet rothe, anscheinend monokline Krystalle, welche nicht zerfliesslich sind. Die concentrirte wässerige Auflösung desselben wird durch Salmiaklösung erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen gefällt.

Salzsäure führt das Platinchlorid in Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$, über.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$.

Moleculargewicht: 517,5.

(Pt: 37,58, Cl: 41,16, H: 0,39, H^2O: 20,87) oder

($PtCl^4$: 65,02, HCl: 14,11, H^2O: 20,87).

Syn.: Platinichlorwasserstoffsäure, Platiniwasserstoffchlorid (*Platinum chloratum*, *Platinum bichloratum*, Platinchlorid).

Darstellung. a) Aus Platin. 1 Thl. zerkleinertes Platin werde in einem Kolben, zur Beseitigung von Spuren beigemengter fremder Metalle

(Eisen, Kupfer, Silber), zunächst mit 1 bis 2 Thln. reiner Salpetersäure einige Stunden im Wasserbade erwärmt, hierauf die Salpetersäure abgegossen, das zurückbleibende Platin einige Male mit Wasser abgespült und alsdann mit einem Gemenge von 6 Thln. reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl) und 2 Thln. Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) übergossen. Das Gemenge werde hierauf bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin vollständig, oder bis auf eine ganz kleine Menge platinhaltigen Iridiums gelöst ist:

$$\underset{\substack{\text{Platin}\\(583,5)}}{3\,Pt} + \underset{\substack{\text{Chlorwasser-}\\\text{stoff}\\(657 = 2628 \text{ v. } 25 \text{ Proc.})}}{18\,HCl} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\(252 = 840 \text{ v. } 30 \text{ Proc.})}}{4\,HNO^3} + \underset{\text{Wasser}}{10\,H^2O}$$

$$= \underset{\substack{\text{Platinchloridchlorwasserstoff}\\(1552,5)}}{3(PtCl^4 + 2\,HCl + 6\,H^2O)} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4\,NO}$$

Die auf diese Weise erzielte Lösung werde im Wasserbade unter Umrühren zur Syrupsconsistenz verdampft, der Rückstand in der gleichen Menge reiner Salzsäure gelöst und die Lösung abermals verdunstet. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis die zurückbleibende Masse vollständig frei von Salpetersäure ist (über die Prüfung s. unten). Ist dieser Punkt erreicht, so löse man den Rückstand in 10 oder 20 Thln. Wasser auf, filtrire die Lösung und bewahre dieselbe als Reagens auf.

Um den Platinchlorid-Chlorwasserstoff in fester, krystallinischer Form zu erhalten, dampfe man die salpetersäurefreie, wässerige Lösung im Wasserbade, unter Umrühren, soweit ein, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Alsdann lasse man die derartig concentrirte Lösung über Schwefelsäure oder über Aetzkalk erkalten und bringe schliesslich die erstarrte, krystallinische Masse in wohl verschliessbare Gefässe.

1 Thl. reines Platin wird der Theorie nach 2,66 Thle. krystallisirten Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $[PtCl^4 + 2\,HCl + 6\,H^2O]$, liefern.

$$\underset{(194,5)}{Pt} : \underset{(517,5)}{[PtCl^4 + 2HCl + 6\,H^2O]} = 1 : x;\ x = 2,66.$$

b) Aus Platinrückständen. Um die Platinrückstände, welche sich allmälig in den Laboratorien in Gestalt von Ammoniumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorid ansammeln, auf Platinchlorid-Chlorwasserstoff wieder zu verarbeiten, sammle man dieselben, wasche sie mit Salmiaklösung aus, trockene den Rückstand und führe ihn durch anhaltendes, starkes Glühen im bedeckten Tiegel in metallisches Platin über. Das Ammoniumplatinchlorid ist behufs Ueberführung in Platin anfänglich nur gelinde zu erhitzen und erst nachdem das Entweichen von Salmiakdämpfen nahezu aufgehört hat, noch längere Zeit stark zu glühen. Zur Zerlegung des Kaliumplatinchlorids in Platin und Chlorkalium ist ein anhaltendes, starkes Glühen erforderlich. Das in dem einen oder anderen Falle erhaltene fein vertheilte Platin erwärme man mit verdünnter reiner Salzsäure einige Stunden im Wasserbade, wasche es dann mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und löse es schliesslich in Königswasser auf (s. oben).

Platinchloridhaltige, wässerige Flüssigkeiten sind behufs ihrer Regeneration stark einzuengen, mit concentrirter Salmiaklösung zu fällen, der ausgeschiedene Platinsalmiak mit Salmiaklösung auszuwaschen, zu trocknen, zu glühen, und alsdann das rückständige Platin, wie oben erörtert, weiter zu behandeln.

Aus alkoholischen oder alkohol-ätherischen Platinchloridlösungen — Waschwassern von den Ammoniakbestimmungen s. S. 269 — kann das Platin einfach durch Eindampfen derselben und Glühen des Rückstandes abgeschieden und alsdann in der oben erörterten Weise in Platinchlorid-Chlorwasserstoff wieder übergeführt werden.

Ueber die Reinigung des Platins vom Iridium s. S. 1004 und 1005.

Eigenschaften. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff (gewöhnlich als Platinchlorid bezeichnet, vergl. oben S. 1012) bildet eine braunrothe krystallinische Masse oder bei langsamer Verdunstung braunrothe Prismen. An der Luft zerfliesst das Salz. In Wasser, Alkohol und Aether ist der Platinchlorid-Chlorwasserstoff leicht mit gelbrother Farbe löslich. Die Lösung besitzt saure Reaction und einen scharf metallischen Geschmack. Im Lichte und beim Erwärmen erleidet die alkoholische und ätherische Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs eine Veränderung, indem das Salz einen Theil seines Chlors an die Lösungsmittel abgiebt. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert der Platinchlorid-Chlorwasserstoff zunächst sein Krystallwasser, bei stärkerer Hitze entweichen Chlorwasserstoff und Chlor, bis bei 230° bis 240° das Salz vollständig in Platinchlorür: $PtCl^2$, übergeht.

Die Lösung des entwässerten Platinchlorid-Chlorwasserstoffs in absolutem Alkohol liefert beim Verdunsten im Vacuum rothgelbe Krystalle der Verbindung: $(C^2H^5.OH)^2PtCl^4$.

Dampft man den Platinchlorid-Chlorwasserstoff wiederholt mit Königswasser ein, so entsteht Nitrosoplatinchlorid: $(NO)^2PtCl^6$, welches in kleinen, orangefarbenen, zerfliesslichen, leicht zersetzbaren Würfeln krystallisirt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs anfänglich nur eine Braunfärbung, allmälig, namentlich beim Erwärmen, entsteht jedoch ein schwarzbrauner Niederschlag von Platinsulfid: PtS^2. In der heissen Lösung entsteht sofort eine Fällung. Schwefelammonium scheidet ebenfalls Platinsulfid: PtS^2, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich wenn letzteres Polysulfid enthält, grösstentheils mit braunrother Farbe löslich ist. In Salzsäure ist das Platinsulfid unlöslich, löslich dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser.

Kaliumhydroxyd erzeugt in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, welcher in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, löslich ist.

Ammoniakflüssigkeit ruft, in geringer Menge zu der Platinlösung gegeben, einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervor, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Fügt man dagegen zu der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs direct einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so entsteht keine Fällung. Bei längerem

Erwärmen entfärbt sich jedoch diese ammoniakalische Flüssigkeit unter Bildung einer Platinbase (s. Platinbasen).

Natronlauge und Natriumcarbonatlösung bewirken in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen scheidet sich braun-gelbes Platinoxyd-Natrium aus.

Chlorkalium und Chlorammonium, nicht dagegen Chlornatrium, scheiden in nicht zu verdünnter Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs gelbe, krystallinische Niederschläge ab von Kalium-, bezüglich Ammoniumplatinchlorid (vgl. unten). Jodkalium färbt die Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung tief braunroth, allmälig entsteht ein brauner Niederschlag von Platinjodid, gemengt mit Kaliumplatinchlorid.

Zinnchlorür färbt die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs dunkelbraunroth. Eisenvitriol und Eisenchlorür bewirken keine Fällung, erst bei langem Kochen damit findet eine Reduction von Platin statt. Versetzt man jedoch die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs zunächst mit Eisenvitriol, dann mit Natronlauge und schliesslich mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich Platinmohr ab.

Die meisten Metalle, besonders Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer, scheiden aus Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung Platin metallisch ab. In gleicher Weise wirken, nach Zusatz von Natriumcarbonat, verschiedene organische Verbindungen, z. B. Zucker, Ameisensäure, Weinsäure etc.

Specifisches Gewicht wässeriger Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung nach H. Precht bei 15° C.

Proc. $PtCl^4$	Specif. Gewicht	Proc. $PtCl^4$	Specif. Gewicht	Proc. $PtCl^4$	Specif. Gewicht	Proc. $PtCl^4$	Specif. Gewicht
1	1,009	13	1,130	25	1,285	37	1,488
2	1,018	14	1,141	26	1,300	38	1,500
3	1,027	15	1,153	27	1,315	39	1,523
4	1,036	16	1,165	28	1,330	40	1,546
5	1,046	17	1,176	29	1,346	41	1,568
6	1,056	18	1,188	30	1,362	42	1,591
7	1,066	19	1,201	31	1,378	43	1,615
8	1,076	20	1,214	32	1,395	44	1,641
9	1,086	21	1,227	33	1,413	45	1,666
10	1,097	22	1,242	34	1,431	46	1,688
11	1,108	23	1,256	35	1,450	47	1,712
12	1,119	24	1,270	36	1,469	48	1,736

Prüfung. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff bilde eine trockene, krystallinische Masse, welche in 10 Thln. Wasser vollkommen klar und mit gelbrother Farbe löslich ist. Eine braunrothe Farbe der Lösung deutet auf einen

Gehalt an Platinchlorür oder an Iridiumchlorid hin. Auch in Alkohol und in Aether sei das Salz vollkommen löslich. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff sei frei von Salpetersäure. Um sich von der Abwesenheit der letzteren zu überzeugen, versetze man eine Probe der Lösung (1 : 10) mit dem gleichen Volume reiner, concentrirter Schwefelsäure und überschichte die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung. Bei Abwesenheit von Salpetersäure macht sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, auch bei längerem Stehen, keine braune Zone bemerkbar (s. S. 286).

Um den Gehalt des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs an Platin festzustellen, erhitze man eine genau gewogene Menge desselben (etwa 0,5 g) in einem Porcellantiegel vorsichtig zum Glühen und wäge nach dem Erkalten den aus Platin bestehenden Rückstand. Derselbe betrage in dem trockenen Salze wenigstens 37 bis 38 Proc. Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung dampfe man zu diesem Behufe in gewogener Menge (etwa 5 g) in einem gewogenen Tiegel ein, und erhitze den Rückstand zum Glühen.

Das nach dem Glühen des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs zurückbleibende metallische Platin liefere nach dem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche weder beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt, noch durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium irgendwie verändert wird: fremde Metalle, besonders Eisen.

Die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs (1 : 10) liefere auf Zusatz von Chlorammonium einen rein gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid besitzt der Niederschlag eine mehr oder minder rothe Farbe von gebildetem Iridiumplatinchlorid.

Der mit der Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung (1 : 10) geschüttelte Aether nehme keine Gelbfärbung an: Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff ist selten zu arzneilichen Zwecken benutzt worden, dagegen findet derselbe unter dem Namen **Platinchlorid** eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie (vergl. unten).

Technisch wird der Platinchlorid-Chlorwasserstoff verwendet zum Verplatiniren, zum Schwärzen von Kupfer, Messing und anderen Kupferlegirungen, sowie zum Zeichnen von Leinwand, von Zink, Messing, Kupfer etc.

Der Wasserstoff in dem Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2HCl$, lässt sich leicht durch die Alkalimetalle, das Thallium und die Metalle der alkalischen Erden ersetzen. Man erhält auf diese Weise eine Reihe krystallisirbarer Salze, welche als **Chlorplatinate** bezeichnet werden und die man auffassen kann als die Verbindungen einer eigenthümlichen Säure, der **Chlorplatinwasserstoffsäure** oder der **Platinchlorwasserstoffsäure**: H^2PtCl^6. Zur Darstellung dieser Salze, welche man auch als Doppelsalze des Platinchlorids: $PtCl^4$, mit den Chloriden jener Metalle betrachten kann, genügt es, eine Auflösung von Platinchloridchlorwasserstoff mit der Lösung der Chloride der betreffenden Metalle in den entsprechenden Mengenverhältnissen zu mischen, z. B.:

$$(PtCl^4 + 2HCl) + 2KCl = (PtCl^4 + 2KCl) + 2HCl$$

Platinchlorid-Chlorwasserstoff	Chlorkalium	Kalium-Platinchlorid	Chlorwasserstoff

Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist in Wasser schwer löslich und in Alkohol unlöslich, eine Eigenschaft, auf welcher der qualitative und quantitative Nachweis, sowie die Trennung jener Chloride von einander, bezüglich der in denselben enthaltenen Metalle, mittelst Platinchlorid-Chlorwasserstoff, beruht. Vergl. die Bestimmung des Ammoniaks und der Ammoniumverbindungen S. 269 und 466, den qualitativen und quantitativen Nachweis des Kaliums und die Trennung desselben vom Natrium S. 461 und S. 464.

Das Kalium-Platinchlorid: $PtCl^4 + 2KCl$ oder K^2PtCl^6, das Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak): $PtCl^4 + 2NH^4Cl$ oder $(NH^4)^2PtCl^6$, das Cäsiumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2CsCl$ oder Cs^2PtCl^6 und das Rubidiumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2RbCl$ oder Rb^2PtCl^6, sind in Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche, gelbe, krystallinische Niederschläge, die aus heissem Wasser in regulären Octaëdern, ohne Krystallwasser, krystallisiren.

Das Natriumplatinchlorid: $[PtCl^4 + 2NaCl + 6H^2O]$ oder $Na^2PtCl^6 + 6H^2O$, welches in rothgelben, triklinen Säulen oder Tafeln krystallisirt, und das Lithiumplatinchlorid: $[PtCl^4 + 2LiCl + 6H^2O]$ oder $Li^2PtCl^6 + 6H^2O$, welches orangegelbe Krystalle bildet, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das Thalliumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2TlCl$ oder Tl^2PtCl^6, ist ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Doppelverbindungen des Platinchlorids mit den Chloriden der alkalischen Erdmetalle und des Magnesiums sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Platinbromür: $PtBr^2$ (Platindibromid, Platinobromid), wird als eine braungrüne, in Wasser unlösliche, in Bromwasserstoffsäure mit braunrother Farbe lösliche Masse erhalten beim Erhitzen von Platinbromid-Bromwasserstoff: $PtBr^4 + 2HBr$, auf 200°.

Platinbromid: $PtBr^4$, ist im säurefreien Zustande bis jetzt nicht bekannt. Durch Lösen von Platin in einem Gemische von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure entsteht Platinbromid-Bromwasserstoff: $PtBr^4 + 2HBr + 9H^2O$, welcher in zerfliesslichen, dunkelrothen Prismen krystallisirt. Diese Verbindung bildet mit den Bromiden Salze, welche den Chlorplatinaten entsprechen.

Platinjodür: PtJ^2 (Platindijodid, Platinojodid), ist ein schwarzes Pulver, welches durch Erwärmen von Platinchlorür mit Jodkaliumlösung entsteht.

Platinjodid: PtJ^4 (Platintetrajodid, Platinjodid), wird als ein schwarzes, in Wasser unlösliches, in Jodkalium lösliches Pulver erhalten, beim Erwärmen von überschüssigem Platinchlorid-Chlorwasserstoff mit Jodkaliumlösung.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Platins.

Wie bereits erwähnt, verbindet sich das Platin bei keiner Temperatur direct mit dem Sauerstoff. Auf indirectem Wege lassen sich zwei Oxyde des Platins darstellen:

PtO: Platinoxydul,
PtO^2: Platinoxyd.

Das Platinoxydul: PtO, und das Platinoxyd: PtO^2, entstehen als schwarze, in verdünnten Säuren unlösliche Pulver bei vorsichtigem Erhitzen der entsprechenden Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen beide Sauerstoffverbindungen in ihre Bestandtheile.

Platinhydroxydul: $Pt(OH)^2$, bildet ein schwarzes Pulver, welches den Charakter einer schwachen Base besitzt. Es entsteht bei der Digestion von Platinchlorür mit Kalilauge.

Platinhydroxyd: $Pt(OH)^4$ (Platinsäure), entsteht als ein weisser, flockiger, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag, wenn Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung mit überschüssiger Natronlauge gekocht und alsdann das Gemisch mit Essigsäure übersättigt wird.

Das Platinhydroxyd trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure. Die Verbindungen desselben mit Basen werden Platinate genannt.

Das Platinhydroxydul und Platinhydroxyd vereinigen sich, in Folge ihrer schwach basischen Eigenschaften, mit sauerstoffhaltigen Säuren nur zu wenig charakteristischen Verbindungen.

Platinbasen.

Als Platinbasen bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger Platinverbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür und auf Platinchlorid, sowie durch weitere Zersetzung der hierbei entstehenden primären Producte gebildet werden. Diese Verbindungen besitzen den Charakter starker Basen, deren Salze grosse Aehnlichkeit mit den Ammoniumverbindungen zeigen. Man kann diese Verbindungen auffassen als Platinoxydul- oder Platinoxydsalze, welche mit mehreren Molecülen Ammoniak verbunden sind, oder als Ammoniumverbindungen, in denen ein Theil der Wasserstoffatome des Ammoniums einerseits durch das zweiwerthige Platin oder die zweiwerthigen Radicale: $PtCl^2$ und PtO, andererseits aber auch durch Ammonium: NH^4, selbst, ersetzt ist.

Die Chloride der bekanntesten dieser Platinverbindungen sind nach ersterer Auffassung zusammengesetzt: $PtCl^2(NH^3)^2$, $PtCl^2(NH^3)^3$, $PtCl^2(NH^3)^4$, $PtCl^4(NH^3)^2$, $PtCl^4(NH^3)^3$, $PtCl^4(NH^3)^4$. Die Chloratome dieser Verbindungen können auch durch Brom und Jod, sowie durch die Reste der Schwefelsäure (SO^4) und Salpetersäure (NO^3) ersetzt werden. Durch Ersatz der Chloratome dieser Chloride durch Hydroxyd: OH, entstehen die Platinbasen im freien Zustande. Letztere gleichen in ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien.

Lässt man auf Ammoniumplatinchlorid Kalilauge einwirken, so entstehen stickstoffhaltige Platinverbindungen, welche bei dem Erhitzen explodiren und deshalb als Knallplatine bezeichnet werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist eine verschiedene, je nach den Bedingungen, welche bei der Darstellung derselben eingehalten werden. Ausser Platin und Stickstoff enthalten dieselben noch Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor.

Platinsulfür: PtS, und Platinsulfid: PtS^2, entstehen als schwarzbraune Niederschläge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in erwärmte Platinchlorür-, bezüglich Platinchloridlösung (vergl. S. 1014). In den Sulfiden der Alkalimetalle lösen sich die Niederschläge mit rothbrauner Farbe auf.

Palladium, Pd.

Atomgewicht 106,2, zwei- und vierwerthig.

Das Palladium wurde im Jahre 1803 von Wollaston im gediegenen Platin entdeckt und nach dem kurz zuvor (1802) aufgefundenen Planeten Pallas benannt.

Das Palladium findet sich legirt mit Platin in fast allen Platinerzen; zum Theil kommt es jedoch auch im reinen Zustande, in Gestalt von kleinen abgeplatteten Körnern vor, welche mit dem brasilianischen Platinerze gemengt sind. Auch in Tilkerode am Harz findet sich gediegenes Palladium, gemengt mit Gold und Selenblei. In Verbindung mit Gold und Silber ist das Palladium in einem brasilianischen Golderze, dem sogenannten *Oro pudre* (faulem Golde), in Quantitäten von 5 bis 10 Proc. enthalten. Letzteres dient besonders zur Darstellung dieses Elementes.

Das Palladium ist in dem Aussehen, im Glanze, in der Härte und in der Geschmeidigkeit dem Platin sehr ähnlich. Die Farbe desselben nähert sich jedoch mehr der des Silbers. Unter den Platinmetallen ist das Palladium das am leichtesten schmelzbare. Das geschmolzene Metall spratzt beim Erstarren, ähnlich wie das Silber. Ueber seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verflüchtigt sich das Palladium unter Ausstossung grünlicher Dämpfe, welche sich zu einem braunen, aus Metall und Oxyd bestehenden Beschlage verdichten. Bei Glühhitze ist das Palladium schweissbar. Beim Erhitzen an der Luft läuft das Metall in Folge einer oberflächlichen Oxydation bläulich an, erhält aber bei höherer Temperatur wieder Metallglanz, den es auch bei raschem Abkühlen behält. Das Palladium zersetzt bei keiner Temperatur das Wasser.

Das Palladium ist dimorph; es findet sich in regulären Octaëdern (Brasilien) und in hexagonalen Blättchen (Tilkerode). Sein specif. Gewicht beträgt 11,4.

Das Palladium löst sich in heisser, concentrirter Salpetersäure, namentlich bei Gegenwart von salpetriger Säure, ebenso ist dasselbe in heisser, concentrirter Jodwasserstoffsäure, in siedender concentrirter Schwefelsäure und in Königswasser löslich. Salzsäure greift das compacte Metall kaum an, löst jedoch fein vertheiltes Palladium (Palladiumschwamm) bei Luftzutritt auf. Von schmelzenden Aetzalkalien, von schmelzendem Salpeter und von schmelzendem saurem Kaliumsulfat wird das Metall stark angegriffen.

Lässt man auf Palladiumblech einen Tropfen Jodtinctur freiwillig verdunsten, so wird das Metall an dieser Stelle schwarz gefärbt in Folge der Bildung von Palladiumjodür (Unterschied von Platin).

Ein sehr bemerkenswerthes Verhalten zeigt das Palladium gegen Wasserstoff. Das Palladium besitzt sowohl im compacten, als auch im fein vertheilten Zustande die Fähigkeit, Wasserstoff in sehr grosser Menge in sich aufzunehmen und diesen so festzuhalten, dass man dies mit Wasserstoff beladene Palladium als eine chemische Verbindung beider Elemente betrachten kann. Wie es scheint, entsteht hierbei eine Verbindung von der Zusammensetzung Pd^2H, welche jedoch die Fähigkeit besitzt, ausser dem chemisch gebundenen Wasserstoff (auf 1 Volum Palladium etwa 600 Volume Wasserstoff) noch Wasserstoff in wechselnden Mengen zu absorbiren. Diese chemische Bindung und Absorption von Wasserstoff findet unter Entwickelung von Wärme und unter Volumvergrösserung des Metalles statt. Die Farbe und der Glanz des Palladiums wird dabei nicht verändert, das specifichse Gewicht, das Leitungsvermögen für Elektricität und die Zähigkeit aber vermindert. Das Wasserstoff-Palladium (Pd^2H) besitzt deutlichen Magnetismus. Bei gewöhnlicher Temperatur und im

Vacuum erleidet das Wasserstoff-Palladium (Pd^2H) keine merkliche Veränderung, erst über 130° findet eine Zersetzung unter Entwickelung von Wasserstoff statt, die erst durch längeres Glühen beendet wird.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Palladiumfolie, welche im Wasserstoffstrome frisch ausgeglüht ist, in eine Wasserstoffatmosphäre bringt. Die günstigste Temperatur für die Bildung von Palladiumwasserstoff ist 100°. Palladiumschwamm absorbirt hierbei nahezu das 1000fache seines Volumens an Wasserstoff. Die gleiche Wasserstoffmenge wird von dem Palladium aufgenommen, wenn es in Form von elektrolytisch abgeschiedenen Blättchen als negative Elektrode einer galvanischen Batterie dient, mit welcher durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser zerlegt wird. Derartig mit Wasserstoff beladenes Palladium giebt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur die Menge von Wasserstoff wieder ab, welche es mehr enthält als der chemischen Verbindung: Pd^2H, entspricht. Der in letzterem Falle entwickelte Wasserstoff zeichnet sich durch energische Reductionskraft, ähnlich wie Wasserstoff im *statu nascendi* aus. Er führt z. B. Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür und Quecksilber, rothes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz über.

Bringt man Palladium, welches mit Wasserstoff genügend beladen ist, in eine Atmosphäre von Sauerstoff, so findet nicht allein Bildung von Wasser statt, sondern es wird auch gleichzeitig ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt und ein Theil des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt.

In einer Weingeist- oder Leuchtgasflamme erhitzt, bedeckt sich das Palladium mit einer dicken Russschicht.

Das Palladium kommt meist in Gestalt von Blech in den Handel. Dasselbe findet wegen seiner silberähnlichen Farbe und wegen seiner Beständigkeit an der Luft zur Herstellung von Scalen und Kreistheilungen für physikalische Instrumente, zum Ueberziehen versilberter Metallwaaren, sowie in der Zahntechnik Anwendung.

Das Palladium fungirt in den **Oxydul-** oder **Palladoverbindungen** als ein zweiwerthiges, in den **Oxyd-** oder **Palladiverbindungen** als ein vierwerthiges Element.

Von den Chlorverbindungen des Palladiums ist nur eine, das **Palladiumchlorür**, im isolirten Zustande bekannt.

Löst man Palladium in Königswasser, so resultirt eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich **Palladiumchlorid-Chlorwasserstoff** $PdCl^4 + 2HCl$, enthält. Durch Vermischen derselben mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen schwer lösliche Doppelsalze, ähnlich denen des Platinchlorids (s. S. 1017). Dampft man die Lösung des Palladiums in Königswasser ein, so entweicht Chlor, und es entsteht Palladiumchlorür, welches beim langsamen Verdampfen in braunrothen, luftbeständigen Prismen: $PdCl^2 + 2H^2O$, krystallisirt. Mit Chlorkalium und Chlorammonium liefert dasselbe ähnliche Doppelsalze, wie das Platinchlorür. Dieselben sind jedoch in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung des Palladiumchlorürs dient zur quantitativen Bestimmung des Jods in den Jodmetallen, namentlich bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen (s. S. 250). Auch als Reagens auf Kohlenoxyd und Leuchtgas wird die wässerige Lösung des Palladiumchlorürs benutzt, da diese Gase daraus schwarzes, fein vertheiltes Palladiummetall abscheiden.

Die Sauerstoffverbindungen des Palladiums, das **Palladiumsuboxyd**: Pd^2O, das **Palladiumoxydul**: PdO, und das **Palladiumoxyd**: PdO^2, bilden schwarze, in Säuren nur schwer lösliche Pulver. Das **Palladiumhydroxydul**: $Pd(OH)^2$, und das **Palladiumhydroxyd** sind nur wenig bekannt.

Mit sauerstoffhaltigen Säuren liefert das Palladium nur Verbindungen, in welchen dasselbe als zweiwerthiges Element fungirt — Oxydulsalze. Palladiumoxydsalze sind im reinen Zustande kaum bekannt, da sie sich leicht in Oxydulsalze verwandeln.

Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser mit brauner oder rothbrauner Farbe löslich. Beim Glühen erleiden sie eine Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Palladium.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den sauren und neutralen Lösungen der Palladiumoxydulsalze schwarzes Palladiumsulfür ab, welches unlöslich in Schwefelammonium, löslich in Königswasser ist. Besonders charakteristisch für die Palladiumoxydulsalze ist das Verhalten derselben gegen Jodkalium, Quecksilbercyanid und Zinnchlorür: Jodkalium scheidet schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Palladiumjodür ab; Quecksilbercyanid bringt in säurefreien Lösungen einen gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür hervor, welcher in Salzsäure und in Ammoniak löslich ist; Zinnchlorür erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben färbt sich die Mischung roth, dann braun und endlich grün.

Die meisten Metalle, ebenso schweflige Säure, Eisenvitriol, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Alkohol (beim Kochen), ameisensaure Salze, Sumpfgas, Aethylen etc. scheiden aus der wässerigen Lösung der Palladiumoxydulsalze schwarzes, fein vertheiltes Palladiummetall (Palladiummohr) ab.

Palladiumoxydulnitrat: $Pd(NO^3)^2$, entsteht durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure, welche etwas salpetrige Säure enthält. Nach dem Eindampfen der braungelben Lösung scheidet sich das Salz in langen, braungelben, zerfliesslichen Prismen aus. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich aus der wässerigen Lösung des Palladiumnitrats ein braunes basisches Salz ab.

Die wässerige Lösung des Palladiumoxydulnitrats findet Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Jods in den Jodmetallen, namentlich bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen, da hierdurch nur das Jod als Palladiumjodür abgeschieden wird, nicht dagegen das Chlor und das Brom.

Palladiumoxydulsulfat: $PdSO^4 + H^2O$, bildet undeutliche, zerfliessliche olivengrüne Krystalle, welche durch viel Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt werden. Das Palladiumoxydulsulfat wird durch Lösen von Palladiumhydroxydul in Schwefelsäure oder von Palladium in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Palladiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen.

Iridium, Ir.

Atomgewicht 192,5, zwei- und vierwerthig.

Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem Osmium im Jahre 1804 von Smithson Tennant in dem von Königswasser nicht gelösten Theile des Platinerzes (den Platinrückständen) entdeckt und wegen der Mannigfaltigkeit der Farben, welche die Lösungen der Chloride dieses Metalles zeigen, mit obigem Namen bezeichnet.

Das Iridium findet sich in kleiner Menge in dem Platinerze. In grösserer Menge kommt es in dem Osmium-Iridium und in dem Platin-Iridium vor, Legirungen, die im Wesentlichen aus Osmium und Iridum, bezüglich aus Platin

und Iridium bestehen. Letztere Legirungen sind in Gestalt kleiner Körner bisweilen dem Platinerze beigemengt.

Das Iridium bildet im compacten Zustande ein rein weisses, dem polirten Stahl an Glanz ähnliches, sprödes Metall. Dasselbe ist härter und schwerer schmelzbar als das Platin (nach Violle bei 1950°). Nur bei Weissgluth ist das Iridium etwas hämmerbar. An der Luft oder im Sauerstoffe verändert sich das compacte Iridium bei keiner Temperatur, im fein vertheilten Zustande (Iridiumschwamm) wird es jedoch beim Erhitzen an der Luft oxydirt. Bei 1000° zerfällt das gebildete Oxyd wieder in Iridium und Sauerstoff.

Das specifische Gewicht des Iridiums beträgt 22,4. Im compacten Zustande ist das Iridium in allen Säuren, sogar in Königswasser unlöslich. Nur im fein vertheilten Zustande, oder legirt mit viel Platin, wird es von Königswasser zu Iridiumchlorid: $IrCl^4$, gelöst. Beim Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder mit Kaliumhydroxyd wird das Iridium in pulveriges, blauschwarzes Iridiumsesquioxyd: Ir^2O^3, verwandelt. Durch Schmelzen mit Salpeter entsteht eine schwarzgraue Masse, welche in Wasser mit indigblauer Farbe löslich ist. Chlor führt das Iridium bei schwacher Glühhitze in Iridiumsesquichlorid: Ir^2Cl^6, über, bei Gegenwart von Chlornatrium entsteht jedoch Iridiumchlorid: $IrCl^4$.

Die dunkelrothbraune Lösung des Iridiumchlorids zeigt gegen Agentien folgendes Verhalten: Schwefelwasserstoff entfärbt zunächst die Iridiumlösung, unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Iridiumsesquichlorid: Ir^2Cl^6, allmälig scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefeliridium ab. Kalilauge verursacht zunächst eine Fällung von schwarzrothem Kaliumiridiumchlorid, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Bildung von Kaliumhypochlorit, mit grüner Farbe als Iridiumsesquichlorid auflöst. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie zunächst heller, dann rosenroth und schliesslich bei Luftzutritt blau. Chlorkalium und Chlorammonium scheiden aus Iridiumchloridlösung schwarzrothe, schwer lösliche, krystallinische Doppelsalze: $IrCl^4 + 2\,KCl$, und $IrCl^4 + 2\,NH^4Cl$, ab.

Zink, Eisen und verschiedene andere Metalle scheiden aus der Lösung des Iridiumchlorids schwarzes Iridiummetall (Iridiummohr) ab. Fügt man zur Lösung eines Iridiumsalzes (Chlorid oder Sulfat) Schwefelsäure im geringen Ueberschuss, erhitzt bis zum Verdampfen der Schwefelsäure und trägt dann bei gelinder Wärme Ammoniumnitrat in kleinen Portionen ein, so erscheint die Masse blau gefärbt (nach Lecoq de Boisbaudran noch bei $^1/_{1000}$ mg Iridium). Die Gegenwart von Gold, Platin, Rhodium und Ruthenium hindert die Reaction nicht, sie modificirt nur die eintretende Färbung.

Mit Chlor bildet das Iridium die Verbindungen: $IrCl^2$: Iridiumchlorür, $IrCl^4$: Iridiumchlorid, und Ir^2Cl^6: Iridiumsesquichlorid.

An Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Iridiums sind bekannt IrO: Iridiumoxydul; $Ir(OH)^2$: Iridiumhydroxydul; Ir^2O^3: Iridiumsesquioxyd; $Ir^2(OH)^6$: Iridiumsesquihydroxyd; IrO^2: Iridiumoxyd; $Ir(OH)^4$: Iridiumhydroxyd. Die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Iridiums besitzen sowohl den Charakter schwacher Säuren, als auch den schwacher Basen. Ihre Salze sind nur wenig bekannt.

Die Schwefelverbindungen des Iridiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen.

Das metallische Iridium findet als Legirung mit Platin Verwendung. Im fein vertheilten Zustande und in Gestalt des Sesquioxyds (bereitet durch schwaches Glühen von Kaliumiridiumchlorid mit Soda und Ausziehen der Masse mit Wasser) wird das Iridium auch in der Porcellanmalerei, zur Erzeugung schön schwarzer Farben, benutzt.

Rhodium, Rh.

Atomgewicht 104,1, zwei- und vierwerthig.

Das Rhodium ist im Jahre 1804 von Wollaston in dem amerikanischen Platinerze entdeckt und wegen der rosenrothen Farbe seines Chlorids mit obigem Namen (von ῥοδόεις, rosig) bezeichnet worden.

Ausser in dem Platinerze scheint das Rhodium auch legirt mit Gold als Rhodiumgold vorzukommen.

Das Rhodium ist im compacten Zustande ein grauweisses, geschmeidiges, hämmerbares Metall, welches schwerer schmelzbar ist als Platin, aber leichter schmilzt als Iridium. Das geschmolzene Metall spratzt beim Erkalten. Beim starken Erhitzen an der Luft oxydirt sich das Rhodium oberflächlich und färbt sich in Folge dessen blau. Das specifische Gewicht desselben beträgt 12,1.

Das Rhodium ist in allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich. Die Legirungen desselben mit viel Platin, Kupfer, Wismuth oder Zink lösen sich in Königswasser auf. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit Salpeter wird das Rhodium oxydirt: RhO^2. Saures Kaliumsulfat löst beim Schmelzen das Metall allmälig als schwefelsaures Salz auf. Chlor führt bei Glühhitze das fein vertheilte Rhodium in rothes, unlösliches Chlorid: Rh^2Cl^6, über; bei Gegenwart von Chlornatrium entsteht lösliches, rothes Rhodiumchlorid-Chlornatrium: $Rh^2Cl^6 + 6NaCl$. Aus der rothen Lösung dieses Doppelsalzes scheidet Schwefelwasserstoff bei längerer Einwirkung in der Wärme braunes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelrhodium: Rh^2S^3, ab. Versetzt man die Lösung des Natriumrhodiumchlorids mit wenig Kalilauge, so scheidet sich allmälig ein rosenrother Niederschlag aus, welcher bei längerem Stehen in gelbes, wasserhaltiges Rhodiumsesquihydroxyd: $Rh^2(OH)^6 + 2H^2O$, übergeht. Dieser Niederschlag löst sich in überschüssiger Kalilauge auf; durch Alkoholzusatz oder durch Erhitzen scheidet sich aus letzterer Lösung schwarzes, wasserfreies Rhodiumsesquihydroxyd: $Rh^2(OH)^6$, aus.

Zink, Kupfer und Eisen scheiden aus der wässerigen Lösung des Rhodiumchlorid-Chlornatriums schwarzes Rhodiummetall (Rhodiummohr) ab.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur die Verbindung Rh^2Cl^6 genauer bekannt.

An Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen kennt man vom Rhodium RhO: Rhodiumoxydul; Rh^2O^3: Rhodiumsesquioxyd; $Rh^2(OH)^6$: Rhodiumsesquihydroxyd; RhO^2: Rhodiumoxyd; $Rh(OH)^4$: Rhodiumhydroxyd.

Die Salze des Rhodiums mit sauerstoffhaltigen Säuren und die Schwefelverbindungen desselben sind bisher nur wenig untersucht.

Das Rhodium und seine Verbindungen finden bisher keine praktische Anwendung.

Osmium, Os.

Atomgewicht 195, zwei- und vierwerthig.

Das Osmium wurde im Jahre 1804 von Smithson Tennant gleichzeitig mit Iridium in den Rückständen von der Einwirkung des Königswassers auf Platinerz (dem Platinrückstande) entdeckt. Seinen Namen erhielt das Metall von ὀσμή: Geruch, da es im fein vertheilten Zustande schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur, noch mehr beim Erwärmen einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, in Folge der Bildung von Osmiumsäureanhydrid: OsO^4, entwickelt.

Das Osmium findet sich ausser im Platinerze, besonders im Osmium-Iridium, einer Legirung, die im Wesentlichen aus Osmium und Iridium besteht.

Das Osmium ist im compacten Zustande ein hartes, bläulich-weisses Metall, welches bis jetzt nicht geschmolzen werden konnte. Bei der Schmelztemperatur des Iridiums ist das Osmium flüchtig. Im fein vertheilten oder vorher nicht stark geglühten Zustande oxydirt sich das Osmium an der Luft sehr leicht zu Osmiumsäureanhydrid: OsO^4. Je dichter das Metall ist, um so höher muss die Temperatur sein, um es zu oxydiren.

Das specifische Gewicht des Osmiums beträgt 22,47. Das Osmium ist von den bis jetzt bekannten Metallen das specifisch schwerste.

Rauchende Salpetersäure und Königswasser führen das Osmium in Osmiumsäureanhydrid über. Dieselbe Verbindung entsteht beim Schmelzen des Metalles mit Salpeter oder beim Glühen desselben im feuchten Chlorstrome.

Das metallische Osmium kennzeichnet sich durch den schon erwähnten stechenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch, des Osmiumsäureanhydrids, welcher sich entwickelt, wenn man dasselbe auf dem Platinbleche mittelst der Löthrohrflamme erhitzt.

Das Osmium verbindet sich mit dem Chlor zu $OsCl^2$: Osmiumchlorür, und $OsCl^4$: Osmiumchlorid, wenn es im trockenen Chlorgase erhitzt wird. Das Osmiumsesquichlorid: Os^2Cl^6, ist im isolirten Zustande nicht bekannt.

Mit Sauerstoff liefert das Osmium die Verbindungen OsO: Osmiumoxydul, Os^2O^3: Osmiumsesquioxyd, OsO^2: Osmiumoxyd und OsO^4: Osmiumsäureanhydrid, welchen die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen $Os^2(OH)^6$: Osmiumsesquihydroxyd und $Os(OH)^4$: Osmiumhydroxyd entsprechen.

Osmiumsäureanhydrid: OsO^4 (*Acidum osmicum*, Osmiumtetroxyd, Ueberosmiumsäureanhydrid, Osmiumsäure, Ueberosmiumsäure) wird, wie bereits erwähnt, durch Erhitzen des metallischen Osmiums an der Luft oder im Sauerstoffe, oder durch Auflösen desselben in Königswasser oder in rauchender Salpetersäure und Verdunsten der Lösung dargestellt. Dasselbe bildet farblose, glänzende Nadeln, welche schon bei gelindem Erwärmen schmelzen und mit farblosem Dampfe sich unzersetzt verflüchtigen. Das Osmiumsäureanhydrid besitzt einen stechenden, chlor- und jodähnlichen Geruch und greift die Augen und die Respirationsorgane heftig an. In Wasser löst sich das Anhydrid zu einer farblosen, neutralen Flüssigkeit auf, welche den Geruch des festen Osmiumsäureanhydrids und einen ätzenden Geschmack besitzt. Eine wirkliche Osmiumsäure ist nicht bekannt. Aus der wässerigen Lösung des Osmiumsäureanhydrids scheidet Schwefelwasserstoff erst bei Gegenwart einer Mineralsäure braunes, in Schwefelammonium unlösliches Osmiumsulfid: OsS^4, ab. Die wässerige Lösung des Osmiumsäureanhydrids entfärbt Indigolösung, scheidet aus Jodkalium Jod aus und oxydirt Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure. Mit schwefliger Säure versetzt, färbt sich die Osmiumsäureanhydridlösung gelb, dann braun und schliesslich schön blau; Gerbsäurelösung bewirkt zunächst eine rothe, allmälig dunkelblau werdende Färbung. Die meisten Metalle, ebenso Eisenvitriol, Alkohol und viele andere organische Verbindungen wirken reducirend auf die Osmiumsäureanhydridlösung ein. Fügt man zu der Lösung des Osmiumsäureanhydrids in Kalilauge etwas Alkohol oder Kaliumnitrit, so färbt sich die Mischung schön roth, indem osmigsaures Kalium: $K^2OsO^4 + 2H^2O$, gebildet wird. Die osmige Säure: H^2OsO^4, ist im freien Zustande nicht bekannt.

Das Osmiumsäureanhydrid findet als mikroskopisches Reagens, zur Schwärzung der Präparate, Verwendung.

Das Osmiummetall findet keine praktische Verwendung. Das Osmium-Iridium wird wegen seiner grossen Härte zum Ritzen des Glases, sowie zur Anfertigung von Spitzen für Schreibfedern etc. benutzt.

Ruthenium, Ru.

Atomgewicht 103,5, zwei- und vierwerthig.

Das Ruthenium ist zuerst von Osann im Jahre 1828 in dem Rückstande, welcher bei der Behandlung eines russischen Platinerzes verblieb, beobachtet und da es in Russland vorkommt, mit obigem Namen bezeichnet worden. Im reinen Zustande ist dasselbe jedoch erst im Jahre 1848 von Claus dargestellt und näher untersucht worden.

Das Ruthenium kommt gediegen in kleiner Menge in dem Platinerze und im Osmium-Iridium vor. In Verbindung mit Schwefel bildet es den Laurit: Ru^2S^3, welcher sich mit Platinerz in Borneo und in Oregon findet.

Das Ruthenium ist ein grauweisses, sprödes, dem Iridium ähnliches Metall, welches von den Platinmetallen nach dem Osmium am schwierigsten schmelzbar ist. Das geschmolzene Metall oxydirt sich etwas und giebt in Folge dessen einen braunen Beschlag. Beim Erstarren spratzt dasselbe. Das specifische Gewicht des Rutheniums beträgt 12,26.

In Säuren ist das Ruthenium unlöslich, sogar Königswasser greift dasselbe kaum an. Bei schwacher Glühhitze verbindet es sich mit Chlor zu Rutheniumchlorür: $RuCl^2$.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geht das fein vertheilte Ruthenium in ruthenigsaures Kalium: K^2RuO^4, über, welches in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist. Diese wässerige Lösung schwärzt die Haut. Salpetersäure scheidet daraus einen schwarzen Niederschlag von Rutheniumsesquihydroxyd: $Ru^2(OH)^6$, ab, welcher in Salzsäure mit orangerother Farbe löslich ist. Letztere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zunächst blau gefärbt, allmälig scheidet sich jedoch braunes, in Schwefelammonium fast unlösliches Sulfid ab. Schwefelcyankalium färbt bei Abwesenheit von anderen Platinmetallen jene salzsaure Lösung purpurroth, eine Färbung, welche beim Erwärmen in Violett übergeht.

Man kennt von dem Ruthenium ein Chlorür: $RuCl^2$, ein Sesquichlorid: Ru^2Cl^6 und ein Chlorid: $RuCl^4$.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Ruthenium zu Rutheniumoxydul: RuO: Rutheniumsesquioxyd: Ru^2O^3: Rutheniumoxyd: RuO^2; Ruthenigsäureanhydrid: RuO^3 und Rutheniumsäureanhydrid: RuO^4. An Hydroxyden sind bekannt: Rutheniumsesquihydroxyd: $Ru^2(OH)^6$, und Rutheniumhydroxyd: $Ru(OH)^4$.

Von den Schwefelverbindungen des Rutheniums kommt das Sesquisulfid: Ru^2S^3, natürlich als Laurit vor.

Das Ruthenium und seine Verbindungen finden keine praktische Anwendung.

Nachtrag.

Sauerstoff.

Ozon. Der Siedepunkt des flüssigen Ozons liegt annähernd bei — 106° C.

Als ein höchst empfindliches **Reagens auf Ozon** oder auf Körper, welche activen Sauerstoff zu entwickeln (z. B. H^2O^2) oder Sauerstoff zu activiren im Stande sind (z. B. Platinschwamm), empfiehlt C. **Wurster** das Tetramethylparaphenylendiamin: $C^6H^4 \begin{cases} N(CH^3)^2 \\ N(CH^3)^2 \end{cases}$, bezüglich Papiere, welche hiermit imprägnirt sind. Das Tetramethylparaphenylendiamin geht durch Ozon, sowie durch alle Oxydationsmittel in neutraler oder essigsaurer Lösung in einen intensiv blauen Farbstoff über, der durch weitere Oxydation rothviolett, roth und schliesslich farblos wird. Gewöhnlicher atmosphärischer Sauerstoff wirkt nicht in dieser Weise. **Wurster** konnte hierdurch activen Sauerstoff in der Luft, in der Nähe von Flammen, in Pflanzensäften, auf der menschlichen Haut etc. nachweisen.

Wasser.

Für die **Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser** hat sich bei genauen Bestimmungen bisher nur die Methode von **Schulze-Tiemann** (s. S. 135) bewährt. Die hierbei zur Anwendung kommende starke Salzsäure und die Eisenchlorürlösung sind jedoch vor dem Einsaugen in den Kolben *A* entweder durch Auskochen luftfrei zu machen, oder zweckmässiger dadurch von Luft zu befreien, dass man den aus dem Rohre *bcd* (s. S. 136) beim weiteren Eindampfen des zu prüfenden Wassers entweichenden Dampfstrom zunächst durch die rauchende Salzsäure und dann durch die gesättigte Eisenchlorürlösung leitet (C. **Denner**). Nach dem Schliessen des bei *c* befindlichen Quetschhahnes ist es in letzterem Falle nicht nöthig, das Rohr *cd* durch Einspritzen mit Wasser zu füllen, da die von Luft befreite Eisenchlorürlösung von selbst in dasselbe eindringt und es vollständig anfüllt, wenn das durch den ausgetretenen Dampfstrom luftfrei gemachte Rohr *cd* eingetaucht in der Eisenchlorürlösung verbleibt.

Um ganz exacte Resultate zu erzielen, empfiehlt es sich ferner, am Schlusse der Operation noch einmal etwas starke Salzsäure durch das Rohr *cd* in den Kolben *A* eintreten zu lassen und hierauf von Neuem bis nahe zur Trockne zu destilliren, um die letzten Spuren von Stickoxyd in das Messrohr *C* überzuführen (C. Denner).

Bezüglich der Umrechnung des Barometerstandes etc. siehe auch S. 279.

Zur annähernd genauen, jedoch für die Praxis meist genügenden Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser empfiehlt sich das Marx'sche Titrationsverfahren mit Indigolösung (s. S. 133), wogegen das Mayrhofer'sche Verfahren in dem vom Verfasser dieses Buches geleiteten Laboratorium nicht in allen Fällen übereinstimmende Resultate lieferte.

Die Kriegs-Sanitäts-Ordnung vom Jahre 1878 lässt den Salpetersäuregehalt des Trinkwassers auf colorimetrischem Wege mittelst Brucinlösung feststellen. Zu diesem Zwecke werden 3 Tropfen des zu untersuchenden Wassers in einem Porcellanschälchen mit 3 Tropfen Brucinlösung (1 : 800) gemischt und hierauf in dieses Gemisch vorsichtig tropfenweise reine concentrirte Schwefelsäure derartig einfliessen gelassen, dass sich in demselben eine möglichst scharf begrenzte Zone bildet. Ist Salpetersäure in dem zu prüfenden Wasser in erheblicherer Menge vorhanden, so wird eine deutlich roth gefärbte Zone auftreten. Zur Controle versetze man 3 Tropfen Salpeterlösung (0,04 g KNO^3 = 0,0213 g N^2O^5 im Liter) in gleicher Weise mit Brucinlösung und concentrirter Schwefelsäure. Tritt in dem zu prüfenden Wasser eine stärkere Färbung auf als in der Salpeterprobelösung, so ist dasselbe als zu salpetersäurehaltig zu beanstanden.

Handelt es sich darum zu entscheiden, ob sich der Salpetersäuregehalt des zu untersuchenden Wassers innerhalb der üblichen Grenzwerthe von 4 bis 10 mg N^2O^5 im Liter bewegt, so hat man nur die Färbung zu vergleichen, welche 3 Tropfen des zu untersuchenden Wassers und je 3 Tropfen der Salpeterprobelösungen mit 4 und 10 mg N^2O^5 im Liter, bezüglich 7,5 und 18,7 mg KNO^3 im Liter unter obigen Bedingungen mit Brucinlösung liefern.

Wasserstoffsuperoxyd findet sich nach Wurster in geringer Menge im Speichel, Schweiss, in thierischen Geweben und Secreten, sowie im Milchsafte einiger Pflanzen vor.

Als Aseptinsäure kommt eine Lösung von 1,5 g Wasserstoffsuperoxyd in 100 g Wasser, versetzt mit 0,3 g Salicylaldehyd und 0,5 g Borsäure, als Antisepticum im Handel vor.

Chlor.

Zur Darstellung von Chlor empfiehlt C. Winkler das folgende, sehr zweckmässige Verfahren.

Man mengt besten, trockenen Chlorkalk mit einem Viertel seines Gewichtes gebrannten Gyps auf das Innigste und feuchtet das Gemenge mit kaltem Wasser in dem Maasse an, dass beim Durcharbeiten eine feuchte, bröcklige Masse entsteht, die sich nur mit Mühe zwischen den Fingern ballen lässt. Durch kurzes Stampfen mit einer eisernen Mörserkeule ertheilt man hierauf dieser Masse die erforderliche Homogenität und schlägt sie sodann in ein auf horizontaler Grundlage ruhendes, eisernes Rahmengeviert von 10 bis 12 mm Höhe, wozu man sich eines flachen eisernen Schlägels bedient. Wenn der Rahmen reichlich voll-

gestampft ist, breitet man über seinen Inhalt ein Stück Wachstuch oder Gummiplatte und unterwirft das Ganze dem Druck einer starken Presse. Die jetzt fertige viereckige Chlorkalkscheibe wird dann unter Anlegung einer eisernen Reissschiene an den sie umschliessenden Rahmen zu Würfeln geschnitten, dann aus dem Rahmen heraus auf eine Holz- oder Blechunterlage gedrückt und bei einer 20⁰ nicht überschreitenden Temperatur möglichst rasch getrocknet. Die noch lose an einander haftenden Würfel trennt man zwischen den Fingern und bewahrt sie in gut schliessenden Gefässen zum Gebrauche auf.

Um diese, in der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt käuflichen Würfel zur Chlorentwickelung zu benutzen, füllt man sie in einen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat mit eingeschliffenem Glashahn (s. S. 173) und beschickt diesen mit Salzsäure von 1,124 specifischem Gewicht, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Die angewendete Salzsäure darf keine Schwefelsäure enthalten, weil sonst Gyps auskrystallisirt. Die Chlorentwickelung lässt sich beliebig regeln und durch einfaches Schliessen des Hahnes jeden Augenblick unterbrechen, so dass man bei Anwendung derartig geformten Chlorkalks den Chlorstrom stets zur Verfügung hat, z. B. zur Darstellung von Chlorwasser *ex tempore*.

Normal-Salzsäure. Die Einstellung der Normalsalzsäure gegen chemisch reines, wasserfreies Natriumcarbonat (eventuell durch Glühen von reinem $NaHCO^3$ zu erhalten), vergl. S. 229, kann ohne Anwendung von Wärme zur Ausführung gelangen, wenn als Indicator eine Lösung von Dimethylamidoazobenzol (s. S. 567) benutzt wird.

Quantitativer Nachweis freier Salzsäure. Um geringe Mengen von freier Salzsäure in Flüssigkeiten oder thierischen Secreten, z. B. im Magensafte, quantitativ zu bestimmen, digerire man eine gewogene Menge davon mehrere Stunden lang bei 40 bis 50⁰ C. mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Chinin, verdampfe sodann die Mischung zur Trockne und ziehe das gebildete Chininhydrochlorat aus dem Rückstande durch erwärmtes Chloroform aus. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms werde sodann in dem verbleibenden Rückstande das Chlor gewichts- oder maassanalytisch bestimmt und hieraus die Menge der freien Salzsäure berechnet.

Jod.

Durch die von Jahr zu Jahr gewachsene Jodproduction aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters (im Jahre 1884 betrug die Ausfuhr aus Iquique 240 000 kg) ist die Fabrikation aus Kelp und Varec, die gegenwärtig auch in Scandinavien betrieben wird, mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt worden (vergl. S. 245 und 246).

Jodreaction, Jodstärke. Entgegen der bisherigen Annahme, dass Stärke durch Spuren von Jod schon in blaue Jodstärke übergeführt wird (vergl. S. 247), ist durch die Versuche von F. Mylius nachgewiesen worden, dass eine wässerige Lösung von reinem Jod nicht im Stande ist, Stärkelösung blau zu färben. Letztere Färbung tritt jedoch sofort ein, sobald der Mischung eine Spur Jodwasserstoff oder Jodkalium zugefügt wird. Eine wässerige Lösung von reinem Jod resultirt, wenn

man pulverförmiges Jod wiederholt mit Wasser wäscht, dann etwas verdünnte Schwefelsäure zufügt und schliesslich die Mischung mit Wasser verdünnt.

Da die Bildung der blauen Jodstärke an das Vorhandensein von Jodwasserstoff oder Jodkalium geknüpft ist, so wird durch Anwesenheit von Stoffen, die die Jodwasserstoffsäure oder das Jodkalium zersetzen, wie z. B. durch Chlor, grössere Mengen von Jodsäure in saurer Lösung, Silbersalze, die Bildung der blauen Jodstärke verhindert. Die Bildung der Jodstärke wird dagegen veranlasst durch Substanzen, die Jod in Jodwasserstoff verwandeln, wie sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Zinnchlorür. Während jedoch ein sehr geringer Zusatz letzterer Reductionsmittel eine intensive Blaufärbung der Mischung von Stärke- und Jodlösung hervorruft, wirkt ein grösserer Zusatz entfärbend, indem die blaue Jodstärke hierdurch vollständig in Stärke und Jodwasserstoff zerfällt.

Die Zusammensetzung der blauen Jodstärke entspricht nach Mylius der Formel $4[(C^6H^{10}O^5)^4J] + HJ$.

Fluor.

Das durch Elektrolyse von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure oder von Fluorwasserstoff-Fluorkalium resultirende Fluor (vergl. S. 258) zeigt nach Moissan folgende Eigenschaften: In diesem Gase verbrennt krystallisirtes Silicium zu Fluorsilicium, diamantartiges Bor zu Fluorbor, ebenso verbrennen Arsen-, Antimon-, Jod- und Schwefelpulver. Mit Wasser setzt sich das Gas zu Fluorwasserstoff und Ozon um; erwärmtes Eisen- und Manganpulver verbrennen unter Funkensprühen; Kork verkohlt sofort und fängt Feuer, ebenso verhalten sich Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl und Petroleum. Ein Gemisch aus Ozon und Fluorwasserstoff zeigt obige Reactionen nicht, es scheint in dem Moissan'schen Gase also wirklich das Element Fluor vorzuliegen.

Fluorwasserstoff: HF, erstarrt bei — 102,5° C.

Phosphor.

Phosphor wird neuerdings auch in Russland dargestellt (vergl. S. 302).

Phosphorwasserstoff: PH^3, verflüssigt sich bei — 90° C.; er siedet gegen — 85° C. Bei — 133,5° C. verwandelt er sich in eine weisse, krystallinische, etwas durchscheinende Masse, welche bei — 132,5° C. wieder zu schmelzen beginnt.

Antimon.

Antimonwasserstoff: SbH^3, verflüssigt sich bei niedriger Temperatur und erstarrt bei — 102,5° C. zu einer weissen, schneeartigen Masse, die bei

— 91,5° C. schmilzt. Der flüssige Antimonwasserstoff siedet unter Abscheidung von Antimon bei — 18° C.

Wismuth.

Das Wismuth, welches in seinen gut charakterisirten anorganischen Verbindungen nur dreiwerthig auftritt (vergl. S. 262), tritt in seinen organischen Verbindungen, entsprechend den übrigen Elementen der Stickstoffgruppe, fünfwerthig auf, z. B. im Triphenylwismuthchlorid: $Bi(C^6H^5)^3Cl^2$, und im Triphenylwismuthbromid: $Bi(C^6H^5)^3Br^2$.

Wismuthjodür: BiJ^3, entsteht durch Sublimation eines innigen Gemenges von Wismuth oder Schwefelwismuth mit Jod, oder weniger rein durch Fällen einer Wismuthnitratlösung mit Jodkalium. Zur Darstellung des Wismuthjodürs erhitzt man am geeignetsten ein inniges Gemisch von 21 Thln. Wismuthpulver mit 38 Thln. Jod in einer trockenen, mit Vorlage versehenen Retorte im Kohlensäurestrome. Zunächst entwickelt sich etwas Joddampf, dann der rothbraune Dampf des Wismuthjodürs, der sich zu grünen oder dunkelgraubraunen, metallglänzenden Blättchen verdichtet. Die geringe Beimengung von Jod lässt sich durch gelindes Erwärmen entfernen.

Von kaltem Wasser wird das Wismuthjodür kaum angegriffen, mit Wasser gekocht, geht es in Wismuthoxyjodür: BiOJ, über. An der Luft ist es beständig. Mit Jodwasserstoff und Jodmetallen verbindet es sich zu krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Wismuthoxyjodür: BiOJ, *Bismuthum oxyjodatum*, hat in der Neuzeit, wegen seiner antiseptischen Eigenschaften, arzneiliche Anwendung gefunden. Zur Reindarstellung koche man zerriebenes Wismuthjodür so lange mit Wasser, bis es sich in ein bräunliches Pulver verwandelt hat. Gemengt mit etwas Basisch-Wismuthnitrat erhält man das Wismuthoxyjodür in einer für arzneiliche Zwecke geeigneten Gestalt, wenn man 306 Thle. Basisch-Wismuthnitrat in möglichst wenig Salpetersäure löst, die Lösung mit heissem Wasser verdünnt (ohne dass jedoch Abscheidung von Basisch-Wismuthnitrat eintritt) und dieselbe unter Umrühren in eine erwärmte, nicht zu concentrirte, wässerige Lösung von 166 Thln. Jodkalium einträgt. Nach einigen Stunden werde der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet.

Das Wismuthoxyjodür bildet ein zartes, bräunlich-rothes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich ist. Durch concentrirte Mineralsäuren und durch Aetzalkalien wird es zersetzt. Es werde gut getrocknet, geschützt vor Luft und Licht aufbewahrt.

Wismuthsäureanhydrid: Bi^2O^5 (Wismuthpentoxyd), wird in nahezu reinem Zustande [etwas $(BiO)^2CO^3$ enthaltend] nach Hasebrock in folgender Weise erhalten: die salpetersaure Lösung von Basisch-Wismuthnitrat werde mit käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proc. H^2O^2 möglichst weit verdünnt (um einen möglichst grossen Ueberschuss von H^2O^2 zu haben) und dann allmälig in concentrirtes Ammoniak hineinfiltrirt. Hat die Sauerstoffentwickelung nachgelassen, so werde die Mischung 24 Stunden lang unter einer gut schliessenden Glocke bei Seite gestellt, um sämmtliche Salpetersäure an Ammoniak zu binden, alsdann der orangegelbe Niederschlag abfiltrirt, rasch ausgewaschen, hierauf unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und schliesslich bei 120° C. getrocknet.

Das auf obige Weise bereitete Wismuthsäureanhydrid bildet ein orangegelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Erhitzt, geht es unter Abgabe von Sauerstoff in Bi^2O^3 über. Schwefelsäure macht daraus Sauerstoff frei, wogegen Salzsäure Chlor entwickelt.

Als *Bismuthum subnitricum natrio nitrico praecipitatum* wird ein Basisch-Wismuthnitrat durch Fällen des neutralen Wismuthnitrats mit heisser Natriumnitratlösung (an Stelle von Wasser) bereitet. Ein solches Präparat soll sich vor dem gewöhnlichen Basisch-Wismuthnitrat durch feinere Vertheilung und dadurch bedingte leichtere Resorbirbarkeit auszeichnen.

Kohlenstoff.

Kohlensäurebestimmung. In wasserfreien Carbonaten, auch in wasserfreien Gemengen, welche weder flüchtige Säuren, noch flüchtige Basen enthalten, lässt sich das Kohlensäureanhydrid durch schmelzenden Borax austreiben und aus der hierdurch bewirkten Gewichtsdifferenz bestimmen. Zu diesem Zwecke schmelze man Borax in einem Platintiegel, bis das gebildete Boraxglas bei Rothgluth ruhig fliesst, lasse dann erkalten und wäge. Hierauf bringe man die wohlgetrocknete Substanz in den Tiegel und wäge wieder, um das Gewicht derselben zu ermitteln. Die zu analysirende Substanz muss dem Gewichte nach etwa im Verhältniss von 1 : 4 zum Boraxglas stehen. Alsdann erhitze man bei allmälig gesteigerter Temperatur, zuletzt bis zum Rothglühen, bis der Inhalt des während des Erhitzens zu bedeckenden Tiegels wieder ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wäge man und erhitze eventuell von Neuem, um die Constanz des Gewichtes zu constatiren. Der Gewichtsverlust ist gleich der vorhanden gewesenen Menge CO^2.

Kalium.

Normal-Kalilauge. Zur Einstellung der Normal-Kalilauge kann neben Oxalsäurelösung (s. S. 503) auch eine Fünftel-Normal-Kaliumdichromatlösung, welche beim Aufbewahren keine Veränderung erleidet, zweckmässige Verwendung finden. Als Indicator ist hierbei Phenolphtaleïnlösung (nicht Lackmuslösung!), die durch das gebildete Kaliumchromat nicht verändert wird, zu benutzen.

Zur Herstellung der hierzu erforderlichen Kaliumdichromatlösung wäge man 29,5 g reinen, zuvor getrockneten Kaliumdichromats ab, bringe dasselbe vorsichtig in einen Literkolben, löse es in etwa 500 ccm Wasser und verdünne alsdann diese Lösung zum Liter. Von dieser Lösung sind 50 ccm abzumessen, in einem Becherglase mit der sechs- bis siebenfachen Menge Wasser zu verdünnen, mit etwas Phenolphtaleïnlösung zu versetzen und dieser Mischung dann unter Umrühren so viel von der einzustellenden Kalilauge zuzufügen, bis die Flüssigkeit eine bleibende Rothfärbung angenommen hat. Der Uebergang der gegen das Ende der Titration rein gelb gefärbten Flüssigkeit in ein bleibendes Gelbroth ist bei einiger Uebung leicht zu erkennen.

Nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{295\\29,5}}{K^2Cr^2O^7} + \underset{\substack{112\\11,2}}{2\,KOH} = 2\,K^2CrO^4 + H^2O$$

werden 29,5 g $K^2Cr^2O^7$, oder 1000 ccm obiger Lösung, durch 11,2 g KOH neutralisirt; 50 ccm jener Kaliumdichromatlösung (29,5 : 1000) werden somit 0,56 g KOH zur Sättigung erfordern. Da 0,56 g KOH in 10 ccm der Normal-Kalilauge (56 g : 1000 ccm) enthalten sind, so würden, falls die einzustellende Kalilauge bereits normal wäre, d. h. 56 g KOH im Liter enthielte, jene 50 ccm Kaliumdichromatlösung genau 10 ccm der Kalilauge zur Sättigung erfordern. Würde hierzu schon ein geringeres Quantum von Kalilauge ausreichen, so müsste die Lauge entsprechend verdünnt werden (vergl. S. 503).

Kaliumhydroxyd. Ausser dem Hydrat $KOH + 2H^2O$, welches sich aus sehr concentrirter, wässeriger Kalilauge ausscheidet (s. S. 498), sind von Goettig aus alkoholischer Lösung von Aetzkali noch die Hydrate $KOH + 4^1/_2 H^2O$, $KOH + 2^1/_2 H^2O$ und $KOH + 1^1/_2 H^2O$ im krystallisirten Zustande isolirt worden.

Natrium.

Natriumhydroxyd. Aus der Lösung von Natriumhydroxyd in starkem Alkohol scheidet sich bei genügender Concentration das Hydrat $NaOH + 2H^2O$ in Krystallen ab.

Bromnatrium. G. Vulpius macht darauf aufmerksam, dass sich ein Gemisch aus 73,43 Thln. Bromkalium und 26,57 Thln. Chlornatrium bei der Titration mit Zehntel-Normal-Silbernitratlösung (vergl. S. 484) genau so verhält wie reines Bromnatrium, da ein derartiges Gemenge die gleiche Aequivalentgrösse besitzt wie reines Bromnatrium. Ein solches Gemenge aus KBr und NaCl kennzeichnet sich jedoch einestheils durch die starke Kaliumreaction [starke Flammenfärbung, durch Kobaltglas oder Indigoprisma (vergl. S. 460) wahrnehmbar], sowie durch das Verhalten bei der Chlorchromsäurereaction (vergl. S. 481).

Natriumthiosulfat lässt sich auch erkennen, indem man der wässerigen Lösung desselben, oder der wässerigen Lösung der hierauf zu prüfenden Verbindung, z. B. Natriumbicarbonat, nach und nach einige dünne Scheibchen metallischen Natriums zusetzt und alsdann das gebildete Schwefelnatrium durch Nitroprussidnatrium (eintretende blauviolette Färbung) nachweist.

Saures Natriumsulfat: $NaHSO^4$, wird wie das saure Kaliumsulfat, dem es auch in seinen Eigenschaften gleicht, erhalten. Zur Darstellung desselben erhitze man 16 Thle. wasserfreien Natriumsulfats mit 10 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure bis zur Verflüssigung. Löst man die erkaltete weisse, krystallinische Masse in der doppelten Menge Wasser, so resultiren beim Verdunsten bei 50° wasserfreie, trikline Krystalle, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen monokline Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser: $NaHSO^4 + H^2O$.

Lithium.

Jodlithium. Die Darstellung des Jodlithiums durch Wechselwirkung von Lithiumcarbonat und Eisenjodürjodid ist nur schwierig ausführbar. Leichter

gelingt die Darstellung dieses Präparates durch Neutralisation von farbloser Jodwasserstoffsäure mit Lithiumcarbonat oder durch Wechselwirkung von Eisenjodür und Lithiumcarbonat, und Eindampfen der schwach alkalisch reagirenden Lösungen bei mässiger Wärme.

Calcium.

Die bei dem Thomas-Gilchrist'schen Eisenentphosphorungsverfahren (vergl. S. 708 u. u.) als Nebenproduct gewonnene Thomasschlacke, welche als wirksamen Bestandtheil Basisch-Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2 + CaO$, enthält, besitzt einen Phosphorsäuregehalt von 18 bis 24 Proc. Ausser Basisch-Calciumphosphat enthält die Thomasschlacke etwa 50 Proc. Kalk, wovon etwa 20 Proc. als Aetzkalk vorhanden sind, ferner etwa 12 Proc. Eisenoxyde und etwa 7 Proc. Kieselsäure.

Obschon das Basisch-Calciumphosphat an sich in Wasser unlöslich ist, so wird es doch aus der Thomasschlacke, wenn letztere feingemahlen und gesiebt ist, von den Pflanzen leicht aufgenommen. Die Thomasschlacke findet daher gegenwärtig ausgedehnte Verwendung als Düngemittel, besonders auf Moorboden, Wiesen- und Sandboden.

Der Werth der Thomasschlacke bemisst sich nach dem Gehalte an Phosphorsäure und nach der feinen gleichmässigen Vertheilung. Zur Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes dampfe man etwa 1 g (genau gewogen) einer Durchschnittsprobe der Thomasschlacke mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade zur staubigen Trockne ein, durchfeuchte den Rückstand [zur Abscheidung der Kieselsäure (vergl. S. 441)] mit starker Salzsäure und ziehe die Masse nach $^1/_4$ stündigem Stehen mit Wasser aus. In der filtrirten Flüssigkeit ist alsdann die Phosphorsäure mit Ammoniumolybdatlösung (s. S. 325) zu bestimmen.

Baryum.

Jodbaryum krystallisirt gewöhnlich mit 7 Mol. Krystallwasser in langen, farblosen, dem Chlorcalcium ähnlichen, gestreiften Prismen, welche an feuchter Luft zerfliessen. Unter dem Einflusse von Luft und Licht färben sich die Krystalle gelbbraun. Die zur Darstellung des Jodbaryums erforderliche Jodwasserstoffsäure (vergl. S. 606) kann *ex tempore* bereitet werden. Zu diesem Zwecke übergiesse man 1 Thl. amorphen Phosphors mit 40 Thln. warmen Wassers und trage allmälig 20 Thle. Jod ein. Hierauf erwärme man die Mischung, bis sie farblos geworden ist, filtrire sie vom unzersetzten Phosphor ab, sättige sie mit Baryumcarbonat und setze schliesslich noch Barytwasser bis zur akalischen Reaction zu. Nach dem Filtriren werde die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Strontium.

Strontiumhydroxyd. Zur Darstellung von Strontiumhydroxyd (Strontianhydrat) wird nach Trachsel Coelestin mit 35 Proc. Kohle auf das Feinste gemahlen und dann das Gemisch in einem rotirenden Ofen 3 bis 4 Stunden lang

bei starker Hitze gebrannt. Die geglühte Masse wird hierauf ausgelaugt und die erzielten, genügend concentrirten Auszüge, welche $Sr(SH)^2$ und $Sr(OH)^2$ enthalten, mit concentrirter Aetznatronlauge vermischt, wodurch alles Strontium als $Sr(OH)^2$ ausgeschieden wird, während NaSH in Lösung geht. Ersteres wird gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und schwach geröstet, um die beigemengten Sulfide des Eisens und Strontiums zu oxydiren, und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Magnesium.

Magnesium schmilzt zwischen 700 und 800° C.

Magnesiumborat findet unter dem Namen Antifungin als Antisepticum Verwendung.

Nickel.

Zur Gewinnung von Nickel werden in Norwegen und Schweden die Erze in offenen Haufen geröstet und hierauf in Schachtöfen auf Rohstein mit 5 bis 8 Proc. Nickel durch Schmelzen verarbeitet. Aus dem Rohstein wird alsdann durch wiederholtes Rösten und Niederschmelzen in Schachtöfen ein Concentrationsstein mit 20 bis 30 Proc. Nickel dargestellt, welcher schliesslich auf Frischherden oder in Gasflammöfen auf eisenfreien Kupfernickelfeinstein verarbeitet wird. Letzterer wird meist an die Nickelraffinirwerke Deutschlands, Englands, Belgiens etc. verkauft, in welchen hieraus metallisches Nickel, gewöhnlich auf hydrometallurgischem Wege (s. S. 694 und 695), dargestellt wird.

In Schladming (im Tauerngebirge) werden die Nickelerze geröstet, dann mit Quarzzusatz verschmolzen und die so erhaltene Rohspeise, welche 45 bis 48 Proc. Ni, 3 bis 5 Proc. Co, 1 Proc. Cu, 8 bis 10 Proc. Fe, 35 bis 37 Proc. As, 3 bis 5 Proc. S enthält, in einem Gasflammofen mit sauren Zuschlägen behandelt. Die Schlacke wird hierbei, so oft sie mit Eisenoxydul gesättigt ist, abgezogen. Die auf diese Weise gewonnene eisenfreie Feinspeise (mit 58 bis 60 Proc. Ni, 37 bis 38 Proc. As, 2 bis 3 Proc. Co) wird nach dem Erkalten gepocht und geröstet, das Röstproduct sodann feingemahlen, mit 6 Proc. $NaNO^3$ und 6 Proc. Na^2CO^3 gemengt und 4 Stunden lang zur schwachen Rothgluth erhitzt. Das auf diese Weise aus den letzten Antheilen des der gerösteten Feinspeise noch beigemengten Arsens gebildete Natriumarsenat wird durch Auswaschen mit Wasser entfernt, der im Wesentlichen aus Nickeloxyd bestehende Rückstand alsdann getrocknet, fein gepulvert und mit Mehlkleister zu einem Teige angerührt. Die aus letzterem geformten Würfel werden schliesslich in Graphittiegeln mit zwischenlagerndem Kohlepulver bei Weissgluth zu metallischem Nickel reducirt (R. Flechner).

Nickelbromür: $NiBr^2 + 3H^2O$, ist in der jüngsten Zeit als Hypnoticum und als Sedativum zu arzneilichen Zwecken empfohlen. Dasselbe bildet grüne, zerfliessliche Krystalle. Zur Darstellung dieses Präparats bringe man Nickelfeile, welche sich unter Wasser befindet, mit Brom zusammen, oder man löse Nickelhydroxydul oder Nickelcarbonat in Bromwasserstoffsäure und lasse die erzielte Lösung über Schwefelsäure verdunsten.

Eisen.

Zur Entphosphorung des Roheisens nach dem Verfahren von Thomas und Gilchrist wird dem in dem Convertor (vergl. S. 708) geschmolzenen Roheisen ein Zusatz von erhitztem gebranntem Kalk gemacht und hierauf erhitzte Luft durch die Masse gepresst. Der Phosphor wird hierdurch zu Phosphorsäure oxydirt, welche von dem zugesetzten Kalk, im Verein mit anderen Verunreinigungen des Roheisens, aufgenommen wird. Die auf dem geschmolzenen Eisen schwimmende, calciumphosphathaltige Schlacke wird hierauf abgenommen, nach dem Erkalten von anhaftenden Eisentheilen möglichst befreit und schliesslich fein gemahlen: Thomasschlacke.

Das Futter, mit welchem die Convertor bei dem Thomas-Gilchrist'schen Entphosphorungsprocesse ausgekleidet sind, besteht meist aus Dolomit oder aus Calcium und Magnesiumcarbonat, welches mit Theer zu einem Teige angeknetet und dann gebrannt wird.

Eisenchlorid. Die käufliche Eisenchloridlösung soll häufig arsenhaltig sein. Zum Nachweis desselben prüfe man die mit Salzsäure versetzte Lösung nach dem Verfahren der Pharmakopöe (vergl. S. 191) oder im Marsh'schen Apparate.

Eisenoxyd. Als Pariser Roth findet sich auch fein gemahlenes Eisenoxyd (Colcothar) im Handel.

Mangan.

Das mit 5 Mol. H^2O krystallisirte Manganosulfat: $MnSO^4 + 5H^2O$, kann leicht erhalten werden, wenn man eine concentrirte Lösung desselben mit Alkohol von 95 Proc. versetzt. Hierbei scheidet sich zunächst beinahe alles Mangansulfat als syrupartige Flüssigkeit aus, welche beim ruhigen Stehen nach kurzer Zeit anfängt, wohlausgebildete Krystalle zu bilden.

Reagentien.

In nachstehender Zusammenstellung ist die Bereitungsweise von denjenigen Reagentien erörtert, welche zur Erkennung der Elemente und deren Verbindungen, sowie zur Prüfung der verschiedenen Präparate, nach den im Vorstehenden gemachten Angaben, häufigere Verwendung finden.

Acidum aceticum dilutum, verdünnte Essigsäure (Essigsäure): Essigsäure von 30 Proc. $C^2H^4O^2$. (Specifisches Gewicht 1,040.)

Acidum chloro-nitrosum, Königswasser: 3 Thle. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl, 1 Thl. reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3.

Acidum hydrochloricum, Salzsäure, reine Salzsäure von 25 Proc. HCl. (Specifisches Gewicht 1,124.)

Acidum nitricum, Salpetersäure: reine Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3. (Specifisches Gewicht 1,185.)

Acidum oxalicum, Oxalsäure: 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure, 10 Thle. Wasser.

Acidum sulfuricum, Schwefelsäure: reine Schwefelsäure von 98,5 Proc. H^2SO^4. (Specifisches Gewicht 1,840.)

Acidum sulfuricum dilutum, verdünnte Schwefelsäure: 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure, 5 Thle. Wasser.

Acidum sulfurosum, schweflige Säure: Wasser, welches mit Schwefligsäureanhydrid mehr oder minder gesättigt ist (s. S. 178).

Acidum tannicum, Gerbsäure: 1 Thl. Tannin, 9 Thle. Wasser, 1 Thl. Alkohol.

Acidum tartaricum, Weinsteinsäure, Weinsäure: 1 Thl. Weinsteinsäure, 5 Thle. Wasser.

Alcohol, Weingeist: Alkohol von 90 bis 91 Proc.

Alcohol absolutus, absoluter Alkohol: Alkohol von 98,5 bis 99 Proc.

Ammonium carbonicum, Ammoniumcarbonat: 1 Thl. käufliches Ammoniumcarbonat, 4 Thle. Wasser, 1 Thl. Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3.

Ammonium causticum solutum, Salmiakgeist, Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit: wässerige Ammoniaklösung von 10 Proc. NH^3. (Specifisches Gewicht 0,960.)

Ammonium hydrochloratum, Chlorammonium, Salmiak: 1 Thl. Chlorammonium, 5 Thle. Wasser.

Ammonium hydrosulfuratum solutum, Schwefelammoniumlösung (Schwefelammonium): s. S. 592).

Ammonium oxalicum, Ammoniumoxalat: 1 Thl. Ammoniumoxalat, 20 Thle. Wasser.

Aqua, Wasser: destillirtes Wasser.

Aqua barytae, Barytwasser: 1 Thl. krystallisirtes Baryumhydroxyd, 20 Thle. Wasser.

Aqua bromata, Bromwasser: s. S. 236.

Aqua calcariae, Kalkwasser: s. S. 612.

Aqua chlori, Chlorwasser: s. S. 210.

Aqua hydrosulfurata, Schwefelwasserstoffwasser: s. S. 174.

Aqua jodi, Jodwasser: s. S. 247.

Argentum nitricum, Silbernitrat: 1 Thl. Silbernitrat, 20 Thle. Wasser.

Aurum chloratum, Goldchlorid: 1 Thl. krystallisirter Goldchlorid-Chlorwasserstoff, 20 Thle. Wasser.

Baryum chloratum, Chlorbaryum: 1 Thl. krystallisirtes Chlorbaryum, 20 Thle. Wasser.

Baryum nitricum, Baryumnitrat: 1 Thl. Baryumnitrat, 20 Thle. Wasser.

Calcium chloratum, Chlorcalcium: 1 Thl. krystallisirtes Chlorcalcium, 10 Thle. Wasser.

Calcium sulfuricum, Calciumsulfat (Gypswasser): eine möglichst gesättigte Lösung von wasserhaltigem Calciumsulfat (s. S. 621).

Ferrum sesquichloratum, Eisenchlorid: 1 Thl. *Liquor ferri sesquichlorati* von 1,280 bis 1,282 specifischem Gewicht, verdünnt mit 5 Thln. Wasser.

Ferrum sulfuricum, Eisenoxydulsulfat, Eisenvitriol: 1 Thl. krystallisirter Eisenvitriol (*Ferr. sulf. alcohol.*), 1 Thl. verdünnte Schwefelsäure, 9 Thle. Wasser.

Hydrargyrum bichloratum corrosivum, Quecksilberchlorid: 1 Thl. Quecksilberchlorid, 20 Thle. Wasser.

Kalium bichromicum, Kaliumdichromat, 1 Thl. Kaliumdichromat, 10 Thle. Wasser.

Kali causticum, Aetzkali, Kaliumhydroxyd: 1 Thl. geschmolzenes Kaliumhydroxyd, 10 Thle. Wasser; oder 6 Thle. Kalilauge von 15 Proc. KOH (specifisches Gewicht 1,128), verdünnt mit 5 Thln. Wasser.

Kalium chromicum, Kaliumchromat: 1 Thl. Kaliumchromat, 10 Thle. Wasser.

Kalium hypermanganicum, Kaliumpermanganat, Chamäleon-Lösung: 1 Thl. Kaliumpermanganat, 1000 Thle. Wasser.

Kalium ferricyanatum, Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz: 1 Thl. Ferricyankalium, 100 Thle. Wasser (zum jedesmaligen Gebrauche frisch zu bereiten!).

Kalium ferrocyanatum, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz: 1 Thl. krystallisirtes Ferrocyankalium, 100 Thle. Wasser.

Kalium jodatum, Jodkalium: 1 Thl. Jodkalium, 20 Thle. Wasser.

Kalium oxalicum, oxalsaures Kalium: 1 Thl. krystallisirtes saures oxalsaures Kalium, 40 Thle. Wasser.

Kalium sulfocyanatum, Schwefelcyankalium, Rhodankalium: 1 Thl. Schwefelcyankalium, 20 Thle. Wasser [1]).

Magnesium sulfuricum, Magnesiumsulfat, Bittersalz: 1 Thl. krystallisirtes Magnesiumsulfat, 10 Thle. Wasser.

Mucilago amyli, Stärkekleister: 1 Thl. Weizenstärke mit 5 Thln. kalten Wassers zu einer gleichmässigen Masse angerührt und mit 45 Thln. kochenden Wassers versetzt (zum jedesmaligen Gebrauche frisch zu bereiten!).

Mucylago amyli cum Kalio jodato, Jodkaliumstärkekleister: 500 Thle. obigen Stärkekleisters, 1 Thl. jodsäurefreies Jodkalium (zum jedesmaligen Gebrauche frisch zu bereiten!).

Natron causticum, Aetznatron, Natriumhydroxyd: 1 Thl. geschmolzenes Natriumhydroxyd, 10 Thle. Wasser; oder 6 Thle. Natronlauge von 15 Proc. $NaOH$ (specifisches Gewicht 1,168 bis 1,172), verdünnt mit 5 Thln. Wasser.

Natrium carbonicum, Natriumcarbonat: 1 Thl. krystallisirtes reines Natriumcarbonat, 10 Thle. Wasser.

Natrium phosphoricum, Natriumphosphat: 1 Thl. krystallisirtes Zweibasisch-Natriumphosphat, 10 Thle. Wasser.

Natrium subsulfurosum, Natriumthiosulfat: 1 Thl. Natriumthiosulfat, 10 Thle. Wasser.

Platinum chloratum, Platinchlorid: 1 Thl. krystallisirter Platinchlorid-Chlorwasserstoff, 20 Thle. Wasser.

Plumbum aceticum, Bleiacetat: 1 Thl. krystallisirtes Bleiacetat, 10 Thle. Wasser.

Solutio Indigo, Indigolösung: s. S. 133 u. 135.

Stannum chloratum, Zinnchlorür: 1 Thl. krystallisirtes Zinnchlorür, 2 Thle. reine Salzsäure, 8 Thle. Wasser. (Ueber die Bereitung des Bettendorf'schen Reagens s. S. 188.)

Von der Bereitung der Lackmuslösung, des Lackmuspapieres und des Curcumapapieres wird im zweiten organischen Theile die Rede sein.

---

[1]) Um mittelst Schwefelcyankaliumlösung kleine Mengen von Eisenoxydsalzen nachzuweisen, ist es erforderlich, der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert ist, nicht zu kleine Mengen dieses Reagens zuzusetzen (etwa 1 bis 2 ccm).

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

L.

M.

N.

O.

P.

S.

T.

U.

V.

Berichtigungen.

Seite 201, Zeile 24 von unten lies: Tetradymit: $2 Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$ statt $2 Bi^2Te^2 + Bi^2S^2$.

Seite 764, Zeile 16 von oben lies: *Ferri natrium pyrophosphoricum* statt *Ferro natrium pyroph.*

AGRÉGATION DE PHILOSOPHIE (1895)

EXTRAIT DU CATALOGUE DE LA LIBRAIRIE FÉLIX ALCAN

ARISTOTE

Œuvres d'Aristote, traduction de M. Barthélemy-Saint Hilaire, 11 vol. in-8 : *Psychologie*, 10 fr. — *Rhétorique*, 2 vol., 16 fr. — *Politique*, 10 fr. — *Traité du ciel*, 10 fr. — *La métaphysique*, 3 vol., 30 fr. — *Traité de la production et de la destruction des choses*, 10 fr. — *De la logique d'Aristote*, par M. Barthélemy-Saint Hilaire. 2 vol. in-8 .... 10 fr.

Morale à Nicomaque. Livre X, avec notes, par M. Carrau. 1 vol. in-12. 1 fr. 25

CICÉRON et DIOGÈNE LAERCE (Critique).

De natura rerum. Livre V, avec introd. et notes, par M. G. Lyon. In-12. 1 fr. 50

Évolution de l'atomisme, par M. Pillon (*in* Année philosophique, II). In-8. 5 fr.

De natura deorum, livre II, avec notes, par M. Picavet. 1 vol. in-12. 2 fr.

La morale d'Epicure et ses rapports avec les doctrines contemporaines, par M. Guyau. 1 vol. in-8 .... 7 fr. 50

La philosophie de Gassendi, par F. Thomas. 1 vol. in-8 .... 6 fr.

Essai sur le système philosophique des Stoïciens, par M. Ogereau. 1 vol. in-8 .... 5 fr.

HOBBES

La philosophie de Hobbes, par G. Lyon. 1 vol. in-12 .... 2 fr. 50

Histoire de la science politique dans ses rapports avec la morale, par Paul Janet. 2ᵉ édition, 2 vol. in-8 .... 20 fr.

DESCARTES

Descartes, par M. Liard. 1 vol. in-8 .... 5 fr.

Discours sur la méthode, avec notes, par V. Brochard. 3ᵉ édition, 1 vol. in-12 .... 1 fr. 25

Les principes de la philosophie, livre I, avec notes, par V. Brochard. 1 vol. in-12 .... 1 fr. 25

BOSSUET (Critique).

La liberté et le déterminisme, par A. Fouillée. 2ᵉ édit. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

Essai sur les données immédiates de la conscience, par M. Bergson. 1 vol. in-8 .... 3 fr. 75

BERKELEY (*Dialogues d'Hylas et de Philonous*).

Œuvres choisies de Berkeley, traduites de l'anglais par G. Beaulavon et D. Parodi (I. *Essai d'une nouvelle théorie de la vision.* — *Dialogues entre Hylas et Philonous*). 1 vol. in-8 .... 5 fr. (*Vient de paraître.*)

La philosophie religieuse de Berkeley, par L. Carrau (*in* Revue philosophique, t. XXII).

TAINE

L'idéalisme anglais, étude sur Carlyle, par H. Taine. 1 vol. in-12. 2 fr. 50

Philosophie de l'art dans les Pays-Bas, par H. Taine. 2ᵉ édition, 1 vol. in-12 .... 2 fr. 50

(*Voir pour les ouvrages de critique le catalogue de la Bibliothèque de philosophie contemporaine.*)

A LA MÊME LIBRAIRIE :

Du travail et de ses conditions. Conseils et Chambres du Travail, par **Hector DEPASSE,** Directeur au Ministère du Commerce. 1 vol. in-12 de la *Bibliothèque d'histoire contemporaine* .... 3 fr. 50

Souveraineté du peuple et Gouvernement, par **Eug. D'EICHTHAL.** 1 vol. in-12 de la *Bibliothèque d'histoire contemporaine* .... 3 fr. 50

Essais et études, par **Emile de LAVELEYE.** 2ᵉ série (1875-1882). 1 vol. in-8 .... 7 fr. 50

Diderot, sa vie, ses œuvres, sa correspondance, par **A. COLLIGNON,** 1 vol. in-12 .... 3 fr. 50

Le contrat de travail. Étude de droit social et de législation comparée, par **E. STOCQUART,** avocat à la Cour d'appel de Bruxelles. 1 vol. in-12 .... 3 fr.

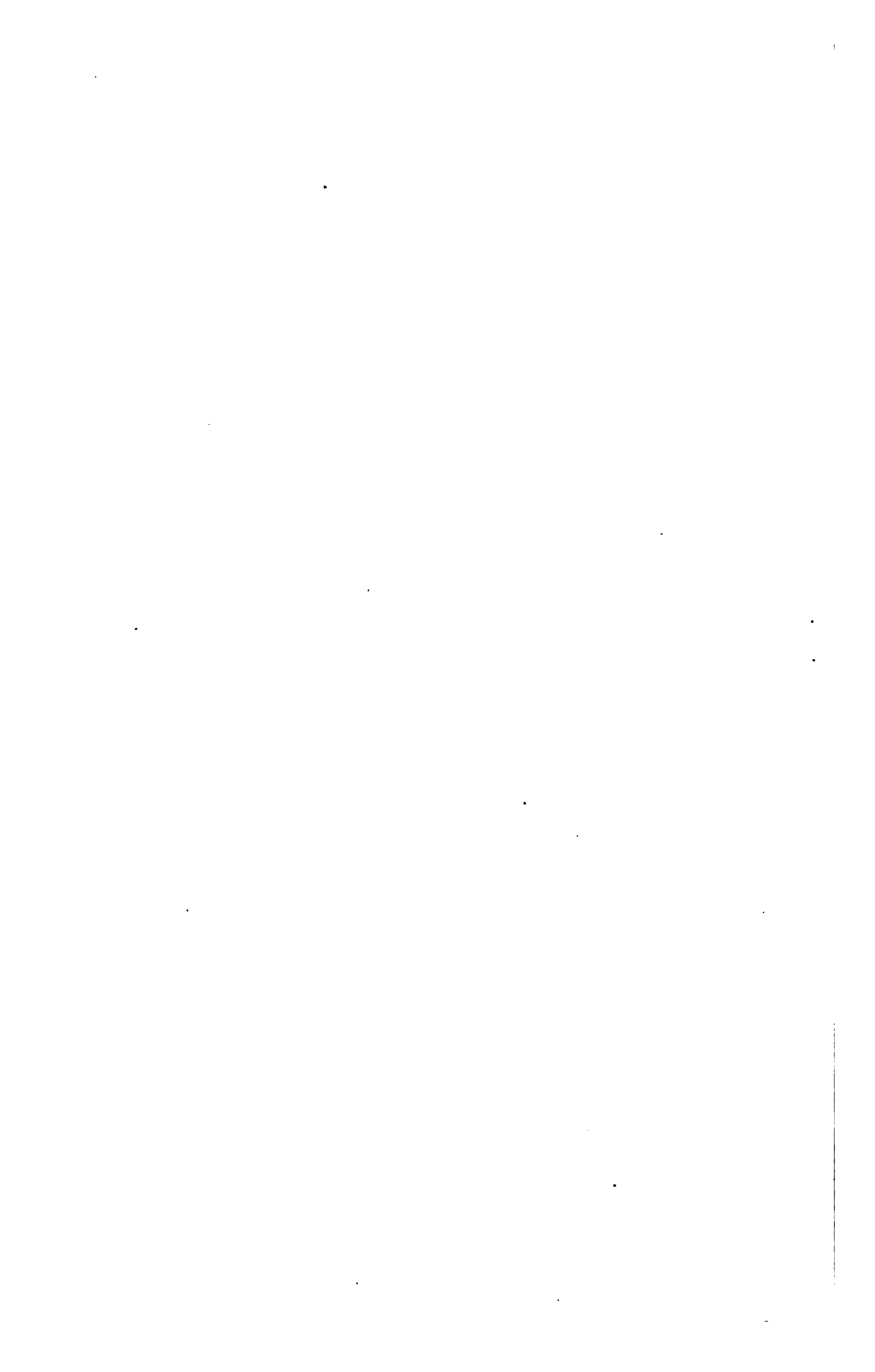
Sous presse, pour paraître prochainement

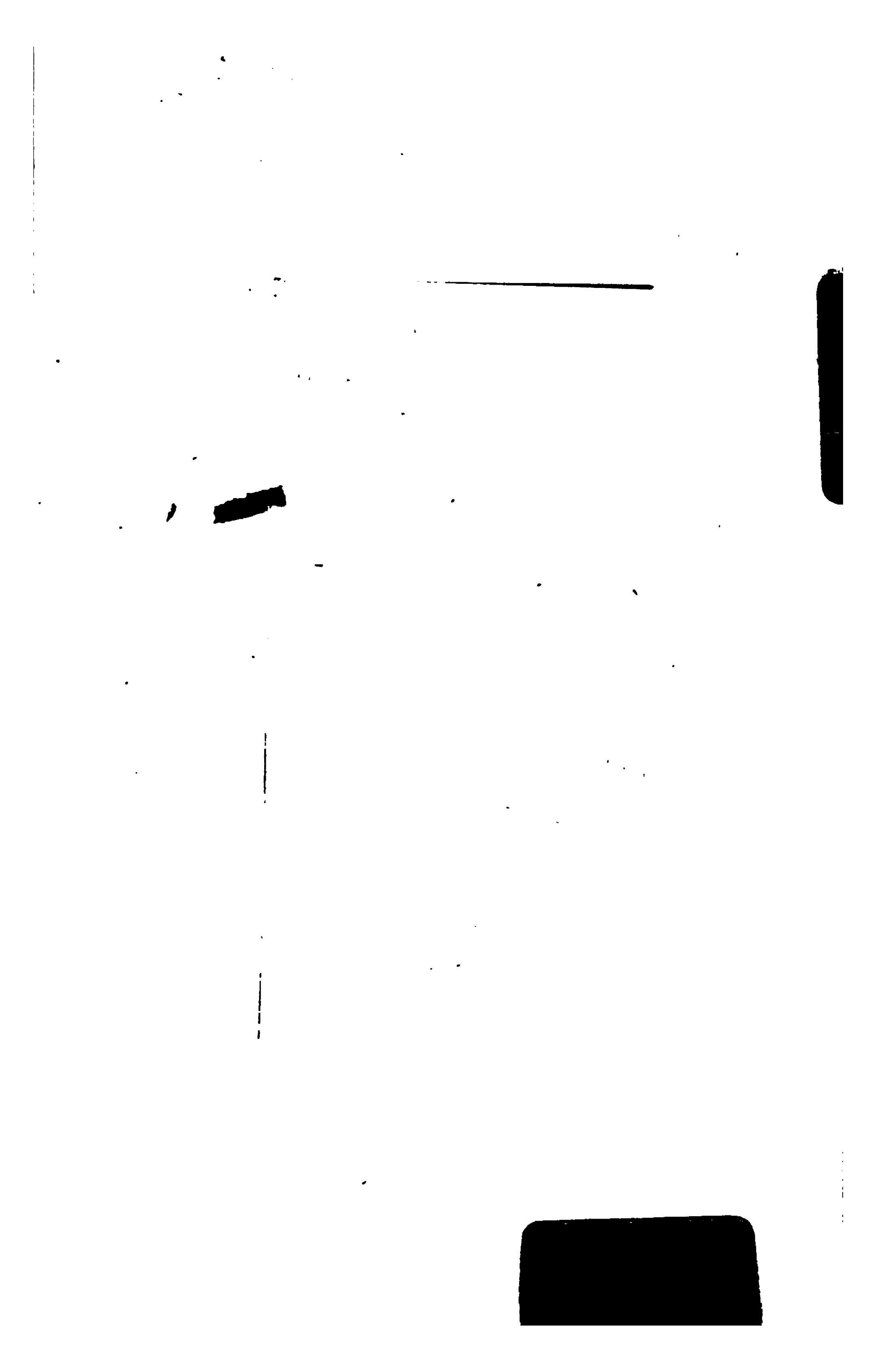
(*Bibliothèque de philosophie contemporaine.*)

LE BON (Dʳ Gustave). — La Psychologie des foules. 1 vol. in-12 ....

GAROFALO. — La Superstition socialiste. 1 vol. in-8 ....

Coulommiers. — Imp. PAUL BRODARD.






Chem 508.87
Ausfuhrliches Lehrbuch der
Cabot Science
3 2044 091 91